

N° D'ORDRE :
62

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHEL-ANTOINE PINEAU

1^{re} THESE. — Transpositions moléculaires et nouvelles synthèses
en série alicyclique.

2^e THESE. — Le Deutérium.

Soutenues le 13 Juillet 1937 devant la Commission d'examens

MM. GODECHOT.....	<i>Président.</i>
CABANNES.....	} <i>Assesseurs.</i>
Mlle CAUQUIL.....	



MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(PIERRE-ROUGE)

1937

**Transpositions moléculaires
et nouvelles synthèses
en série alicyclique**

N° D'ORDRE :
62

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHEL-ANTOINE PINEAU

1^{re} THESE. — Transpositions moléculaires et nouvelles synthèses
en série alicyclique.

2^e THESE. — Le Deutérium.

Soutenues le 13 Juillet 1937 devant la Commission d'Examen

MM. GODECHOT	<i>Président.</i>
CABANNES	} <i>Assesseurs.</i>
Mlle CAUQUIL	



MONTPELLIER

IMPRIMERIE DE LA CHARITE

(PIERRE-ROUGE)

—
1937

FACULTE DES SCIENCES

DE

L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

MM.

Doyen M. GODECHOT, Correspondant de l'Institut, Professeur
de Chimie.

Doyen honoraire ... S. DAUTHEVILLE.

Professeurs honoraires ... } E. FABRY, O. DUBOSQ, J. CURIE, F. BEAULARD
DE LENAIZAN, et E. BATAILLON.

Maîtres de Conférences honoraires M. VOULMIER, E. de ROUVILLE
et F. MOURGUES.

MM.

Professeurs ..	{	J. PAVILLARD	Botanique.
		J. CABANNES, Correspondant de l'Institut.	Physique.
		G. REBOUL	Physique.
		E. TURRIÈRE	Mécanique rationnelle.
		P. HUMBERT	Mathématiques pures.
		E. CHATTON Correspondant de l'Institut,	Zoologie et Biologie
			générale.
		L. GAY	Chimie.
		J. SOULA	Mathématiques.
		E. CARRIÈRE	Chimie.
		R. JACQUES	Mathématiques.
		J. DURAND	Chimie.
Ch. BOUHET	Minéralogie.		

MM.

Maîtres de Conférences. P. MATHIAS..... Zoologie
M. THORAL, *Chargé de Chaire*, Géologie

MM.

Secrétaire A. BABY.

Secrétaire honoraire... L. DUBOIS.

Membres du Jury :

M. GODECHOT..... *Président.*

M. CABANNES

Mlle CAUQUIL

Assesseurs.



A MES PARENTS

M.-A. P.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555217_0067

A MONSEIGNEUR CAMILLE ROY, P.A., V.G.

Recteur de l'Université Laval (Québec)

Officier de la Légion d'Honneur.

A MONSIEUR L'ABBÉ ALEXANDRE VACHON, p^{tre}

Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie

de l'Université Laval (Québec)

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR MARCEL GODECHOT

Doyen de la Faculté des Sciences,
Membre Correspondant de l'Institut,
Officier de la Légion d'Honneur.

M.-A. P.

INTRODUCTION

Les différentes parties de la Chimie organique n'ont pas évolué avec la même rapidité. La série acyclique a été la principale bénéficiaire des premières recherches, c'est-à-dire, depuis la synthèse de Wöhler jusqu'aux travaux importants de Berthelot. L'étude du benzène et de ses dérivés donna un essor prodigieux aux composés de la série cyclique. La série alicyclique un peu délaissée, a retenu à son tour l'attention des chercheurs. Son développement comprend trois périodes bien distinctes.

A l'origine, les chimistes ne pouvant faire de synthèses, mirent à contribution les corps facilement accessibles dont ils disposaient, tels que les essences végétales et les pétroles de Galicie et du Caucase.

La seconde période commence en 1898, grâce aux travaux de Sabatier et Senderens qui réalisent l'hydrogénation catalytique des composés aromatiques. Le cyclohexane se prépare facilement à partir du benzène. Le phénol se transforme en

cyclohexanol et les crésols donnent lieu à la formation des méthylcyclohexanols.

Peu à peu, l'étude des dérivés du cyclohexane se poursuit et l'on entreprend l'étude des cycles renfermant un grand nombre d'atomes de carbone.

L'étude de la stabilité relative des cycles selon la longueur de leur chaîne carbonnée a donné lieu aux hypothèses de Baeyer sur la tension des valences, à celles de Sachse et de Ruzicka et a permis à de nombreux savants de faire connaître dans leurs moindres détails les composés cyclaniques.

Les travaux les plus importants sur ce sujet sont dûs à Ruzicka, Boeseken, MM. Tiffeneau, Vavon et leurs collaborateurs, M. Godchot et ses élèves.

L'étude des rapports entre les propriétés physiques et la constitution chimique caractérise la troisième période. Grâce à un outillage scientifique perfectionné, la réfraction moléculaire, la viscosité, le parachor et l'effet Raman nous fournissent des constantes de plus en plus appréciées pour l'étude de la répartition spatiale des diverses fonctions dans la molécule .

Notre travail comprend trois parties :

Dans la première partie, nous étudions les transpositions moléculaires en série alicyclique effectuées par différents auteurs et nous donnons deux exemples nouveaux du passage du cycle en C_7 au cycle en C_6 .

Dans la deuxième partie, nous faisons l'exposé des nouvelles synthèses que nous avons réalisées.

Dans la troisième partie, nous examinons les propriétés physico-chimiques et en particulier l'effet Raman des substances que nous avons préparées.

Nos recherches seront exposées selon le plan suivant :

PREMIERE PARTIE

Transpositions moléculaires en série alicyclique.

Chapitre I. *Historique des transpositions moléculaires.*

A) Par extension du cycle.

B) Par régression du cycle.

Chapitre II. *Nouveaux exemples de passage du cycle en C_7 au cycle en C_6 .*

I. Préparation des matières premières.

II. Action de $C_2H_5-Mg-Br$ sur le chloro-2-cycloheptanol-1.

III. Action de $C_3H_7-Mg-Br$ » » » » » »

DEUXIEME PARTIE

Nouvelles synthèses en série alicyclique.

Chapitre I. *Alcools secondaires.*

I. Isopropylcyclohexylcarbinol.

II. Hexylcyclohexylcarbinol.

III. Heptylcyclohexylcarbinol.

IV. Octylcyclohexylcarbinol.

Chapitre II. *Cétones provenant de l'oxydation des alcools secondaires.*

TROISIEME PARTIE

Propriétés physico-chimiques.

I. Points d'ébullition et densités.

II. Indices de réfraction. Réfractions moléculaires.

Dispersions spécifiques.

III. Viscosité.

IV. Tensions superficielles et parachors.

V. Effet Raman.

*
* *

Ces travaux ont été effectués à l'Institut de Chimie de Montpellier, au laboratoire de recherches de chimie organique. Avant de présenter ce modeste travail, qu'il me soit permis de remercier les personnes qui m'ont guidé dans les études que j'ai entreprises.

Monsieur le Doyen GODECHOT m'a constamment dispensé sa bienveillante sollicitude et je le prie de bien vouloir agréer mes sentiments de sincère reconnaissance.

Je remercie respectueusement Monsieur le Professeur CABANES de m'avoir fait l'honneur de siéger à mon jury.

Mademoiselle CAUQUIL, distinguée collaboratrice de Monsieur le Doyen GODECHOT, m'a si souvent éclairé de ses conseils que je la prie d'être assurée de ma profonde gratitude.

PREMIÈRE PARTIE

TRANSPPOSITIONS MOLÉCULAIRES EN SÉRIE ALICYCLIQUE

CHAPITRE I

HISTORIQUE DES TRANSPPOSITIONS MOLÉCULAIRES

PRÉLIMINAIRES

Dans une conférence sur l' « Empêchement stérique », M. le professeur Vavon (1) faisait remarquer le rôle important que la représentation plane des cycles, développée par Baeyer (2), a joué dans le développement de la chimie des cyclanes.

Baeyer édifie sa théorie des tensions sur les trois principes suivants :

1° Le modèle de l'atome de carbone est celui de Le Bel et van't Hoff, dans lequel les quatre valences sont distribuées symétriquement dans l'espace et font entre elles un angle de $109^{\circ} 28'$.

2° Les chaînons d'un cycle carbone sont placés dans un même plan et forment ainsi un polygone régulier.

3° Par passage d'un composé à chaîne ouverte à un composé à chaîne fermée, il se produit une « tension » d'autant plus grande que l'angle du cycle diffère de $109^{\circ} 28'$. La stabilité du

cycle varie en raison inverse de la tension. A une faible tension correspond une grande stabilité.

La valeur numérique de cette tension doit être la mesure de la stabilité et de la facilité d'obtention d'un composé carbocyclique ; dans les mêmes conditions, le cycle le plus stable se formera plus aisément qu'un cycle moins stable.

Comme les tensions sont définies par la déviation de chaque valence d'après la formule $T = \frac{109^{\circ} 28' - \alpha}{2}$ (α étant l'angle du cycle) nous aurons les valeurs suivantes pour les cycles de C_3 à C_7 :

Cycles	α	T
C_3	60°	+ $24^{\circ} 44'$
C_4	90°	+ $9^{\circ} 34'$
C_5	108°	+ $0^{\circ} 44'$
C_6	120°	— $5^{\circ} 16'$
C_7	$128^{\circ} 34'$	— $9^{\circ} 33'$

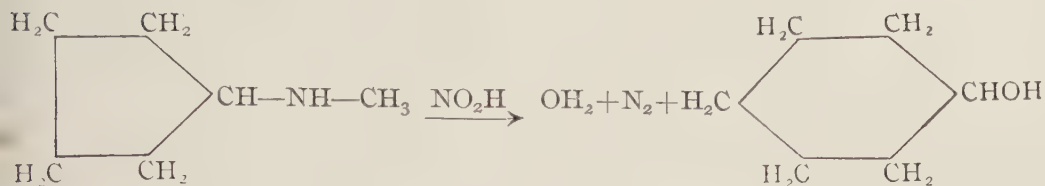
La tension décroît du cycle en C_3 au cycle en C_5 , change de sens et croît ensuite à partir de C_6 .

La théorie de Baeyer nous démontre très bien que les cycles à trois ou quatre atomes de carbone sont moins stables que les cycles en C_5 ou C_6 , mais ne nous fournit aucune explication sur le passage du cycle en C_5 au cycle en C_6 , du cycle en C_6 au cycle en C_7 , du cycle en C_7 au cycle en C_8 . Les composés cycliques à cinq atomes de carbone dont la tension est de + $0^{\circ} 44'$ devraient être plus stables que les composés cycliques à six atomes de carbone ayant une tension de — $5^{\circ} 16'$. De plus, le cycle en C_5 devrait se trouver, à ce point de vue, à mi-chemin entre les cycles en C_4 et C_7 .

Or, l'ensemble de nos connaissances sur les composés en C_5 et C_6 ne nous permet pas de conclure de façon aussi catégorique. Nous avons plusieurs exemples de passage du cycle en C_6 au cycle en C_5 , mais il y a aussi des réactions dans lesquelles se produit le passage inverse.

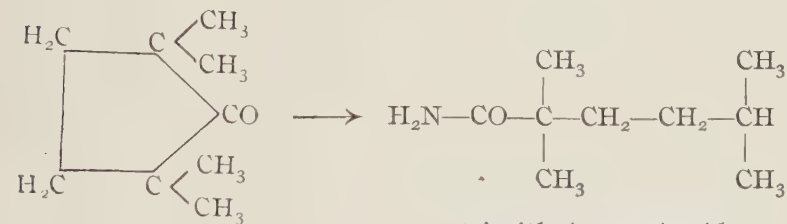
Nametkine (3) traite le cyclopentylcarbinol, par les hydracides et obtient un mélange d'halogénures cyclopentanique et cyclohexanique.

Wallach (4) obtient le cyclohexanol par action de NO_2H sur la cyclopentylméthylamine.



Haller (6) constate qu'en chauffant les cyclopentanones méthylées en solution benzénique ou toluïque avec de l'amidure de sodium, il y a rupture du cycle en C_5 et production d'une amide.

Il faut cependant remarquer que seules les tétraalcoylcyclopentanones $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$, subissent la rupture du noyau pentacarbone.



$\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -tétraméthylcyclopentanone.

2-2-5 triméthylcaproylamide
F. 122-123°.

D'autre part, les cyclohexanones substituées contenant le complexe $\text{R}_2-\text{C}-\text{CO}-\text{C}-\text{R}_2$ résistent davantage à l'action de l'amidure que les cétones cyclopentagonales. C'est ainsi que la tétraméthylcyclohexanone soumise pendant plusieurs heures à l'action de l'amidure de sodium, au sein du xylène bouillant, n'a donné que quelques décigrammes d'un composé qui n'avait pas été étudié lors de la communication de l'auteur.

Pour comparer la stabilité des cycles, W. Hückel (7) conseille de diviser la valeur de la chaleur de combustion d'un composé par le nombre de chaînons de l'anneau. La chaleur de combustion de chaque groupe méthylène dans les différents cyclanes donne les nombres suivants de calories :

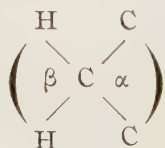
Nombre de chaînons	Chaleur de combustion moléculaire pour (CH ₂) gazeux, en calories.	Chaleur de combustion pour (CH ₂), en calories.
2	340	170
3	505,5	168,5
4	662,5	165,6
5	797	159,4
6	950	158,3
7	1.103	157,6
8	1.262	157,8
15	2.359	157,3
17	2.678	157,5

Les valeurs jusqu'à C₆ inclusivement ont été déterminées par Hückel (loc. cit.). Un peu plus tard (8) le même auteur s'est occupé du terme en C₇. Pour les cycles supérieurs, les déterminations ont été faites par P. Schlaffer de Zurich qui n'a pas publié ses résultats.

L'examen de ce tableau fait apparaître que le cycle en C₆ a une stabilité un peu plus grande que le cycle en C₅, et que les cycles en C₇, C₈, C₁₅ et C₁₇ ont la même stabilité.

D'après les exemples de transformations de cycles donnés plus haut et l'étude des chaleurs de combustions, *la théorie de Baeyer ne donne pas une explication suffisante de la stabilité comparée des cycles en C₅, C₆, C₇, C₈, etc...*

A la suite de travaux entrepris avec Thorpe, Ingold (9) a essayé de lever la difficulté en modifiant la théorie de Bayer. Si l'on considère le composé suivant :



l'angle α fait par les valences carbone-carbone est plus grand que celui fait par les valences carbone-hydrogène (angle β).

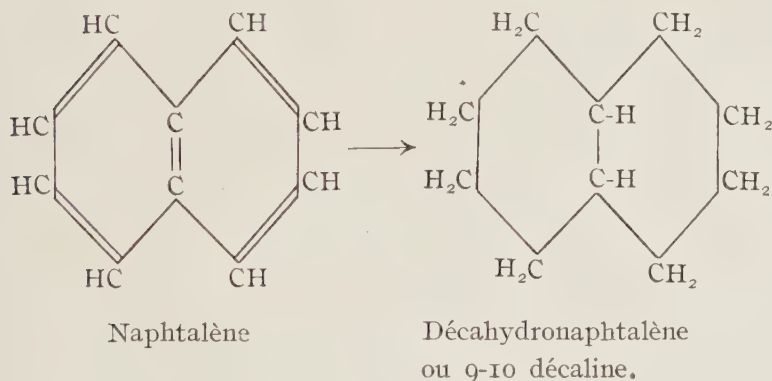
Les différents substituants C, C, H, H, se partagent l'espace environnant l'atome central auquel ils sont reliés, de façon à

ce qu'un domaine sphérique proportionnel à leur volume correspond à chacun d'eux. Comme ces quatre sphères sont en contact entre elles, ainsi qu'avec la sphère correspondant à l'atome central, et que les atomes sont supposés être au centre de ces sphères, le calcul montre que l'angle vaut $115^{\circ} 18'$.

Les tensions des cycles plans en C_5 et C_6 étant respectivement de $+ 3^{\circ} 39'$ et $- 2^{\circ} 21'$, sont moins différentes que celles fournies par Baeyer, et pourraient peut-être donner l'explication du faible passage d'un cycle à l'autre.

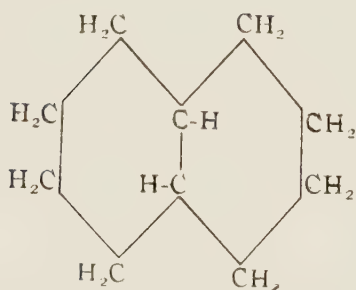
Si la modification d'Ingold fait disparaître la difficulté qui se présentait dans la comparaison des cycles en C_5 et C_6 , elle ne suffit cependant pas à interpréter plusieurs faits récents établis en particulier par Hückel et Ruzicka.

Hückel (10) fait l'hydrogénation du naphthalène en fixant 10 atomes de carbone pour obtenir un carbure saturé, la décaline :

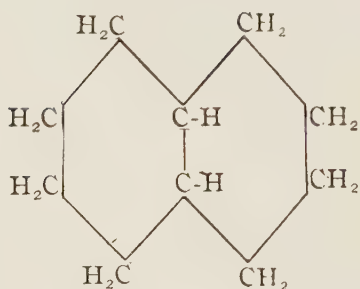


Si l'on suppose que les deux hexagones à un côté commun représentant ce carbure sont plans et réguliers, la décaline ne peut exister que sous la forme *cis* ; il ne peut y avoir qu'une α et une β décalone, que 2 α et 2 β décalols, or, l'auteur a prouvé la présence de deux décalines, de deux α et deux β décalones, de quatre α et quatre β décalols.

1°. Décalines :

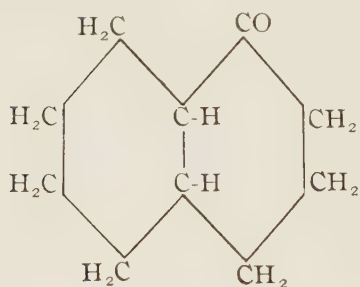


Trans décaline F. 185°

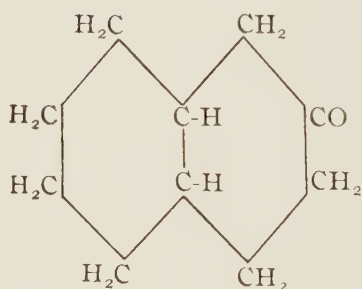


Cis décaline F. 193°

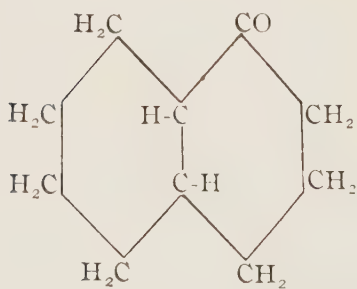
2°. Décalones :



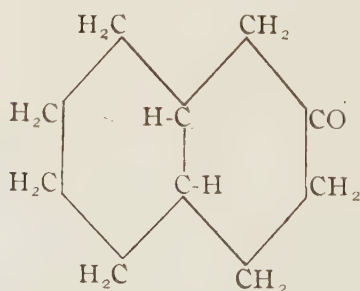
Cis α -décalone P.F. 2°.
semicarbazone F. 220-221°



Cis β -décalone F. —14°

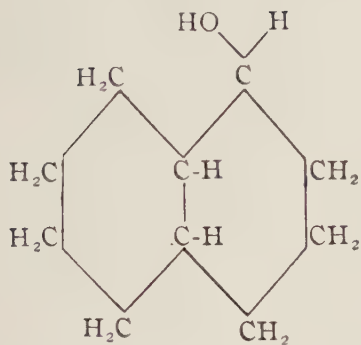


Trans α -décalone F. 33°
semicarbazone F. 229-230°

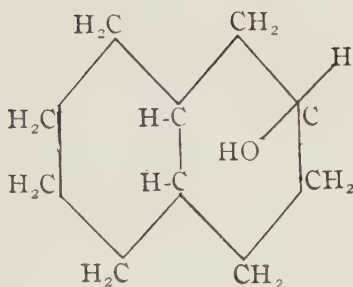


Trans β -décalone F. +6°

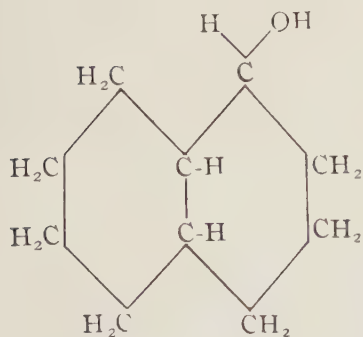
3°. Décalols :



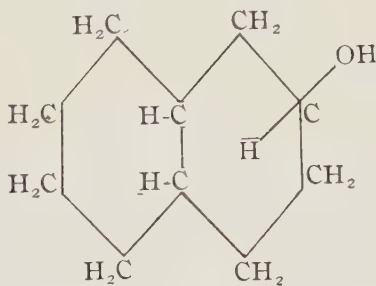
Cis α -décalol F. 93°
uréthane F. 118°



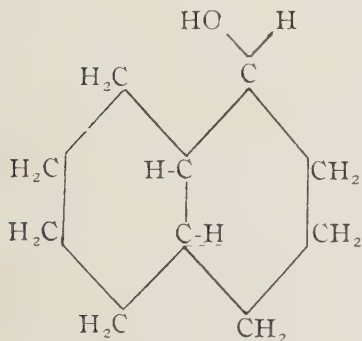
Cis β -décalol F. 17°



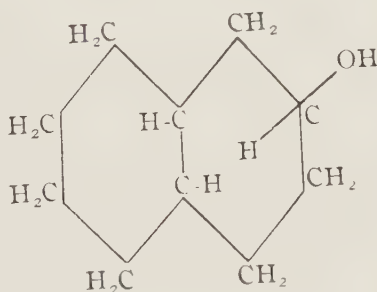
Cis α -décalol



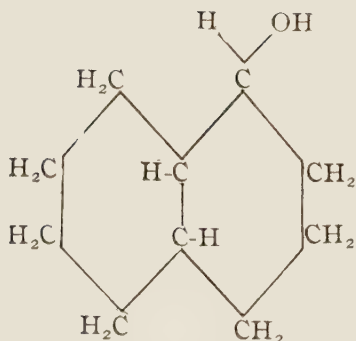
Cis β -décalol F. 105°



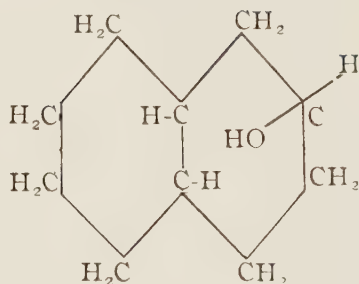
Trans- α -décalol F. 63°
uréthane F. 172°



Trans- β -décalol F. 75°



Trans- α -décalol



Trans- β -décalol F. 53°

Le même auteur a également obtenu deux séries de dérivés cis et trans avec d'autres composés bicycliques comme l'hydrindane, la décahydroquinoléine.

Pour interpréter ces résultats, il faut rejeter l'hypothèse des cycles plans.

Perkin Junior (11) attire l'attention sur ce fait que la théorie de Baeyer correspond mieux à la réalité pour les cycles à angle de tension positif (jusqu'à cinq atomes de carbone) que pour les cycles à angle de tension négatif, il faut cependant remarquer qu'à ce moment on ne connaissait que les cycles allant jusqu'à 7 atomes de carbone.

D'autre part, Ruzicka (12) a préparé plusieurs cétones cycliques à grand nombre d'atomes de carbone dans le cycle : ce sont les cétones de C_9 à C_{21} et la cétone en C_{29} . Contrairement à la théorie de Baeyer, ces cétones sont stables.

L'auteur remarque que la théorie des tensions de Baeyer s'accorde moins bien avec la facilité de formation des cycles qu'avec leur stabilité relative.

Ruzicka nous donne la valeur des angles de déflexion de la valence du carbone pour divers noyaux :

Double liaison	+	54° 44'
Noyau à 3 chaînons	+	24° 44'
— 4 —	+	9° 44'
— 7 —	—	9° 33'
— 15 —	—	23° 16'
— 17 —	—	24° 41'
— 30 —	—	29° 16'

La stabilité du noyau est mesurée soit par la méthode chimique, soit par la méthode physique. En utilisant la première de ces méthodes, on a constaté que les noyaux à 2 et 4 atomes de carbone sont ouverts si on les traite par les acides forts, par exemple HI , tandis que les noyaux à 5, 6 et 7 atomes restent inaltérés. Les carbures en C_{15} , C_{17} et C_{30} ne subissent aucune altération quand on les chauffe en tube scellé à 250° avec du phosphore ou de l'acide iodhydrique.

Les cétones correspondantes chauffées à 180° avec HI en tube scellé restent inaltérées. La cétone en C_{17} ne subit qu'une carbonisation partielle en présence de la thorine à 400° .

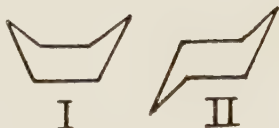
La méthode physique consiste à mesurer la chaleur de combustion. On imagine pour le noyau une énergie potentielle d'autant plus grande que la déviation de la valence est plus forte. Comme nous l'avons déjà dit, P. Schlaffer, de Zurich, a déterminé la chaleur de combustion de quelques-unes des substances à grandes chaînes carbocycliques préparées par Ruzicka, et a trouvé pour le groupe méthylène dans les noyaux à 8, 15 et 17 chaînons, une valeur d'environ 157,5 calories par molécule-gramme comme chaleur de combustion. Il y a donc concordance entre les deux méthodes pour démontrer la parfaite stabilité des cycles à grand nombre d'atomes de carbone.

L'existence des cycles plans qui présenteraient une grande tension et par suite une grande instabilité est incompatible avec ces faits.

Sachse (13) et Mohr (14) ont essayé à leur tour d'améliorer la théorie de Baeyer.

Sachse a montré que tout en conservant l'angle primitif des valences de $109^\circ 28'$ (il en serait de même avec celui de $115^\circ 18'$

préconisé par Ingold), on peut construire deux schémas non plans du cyclohexane.



Le schéma (I) est déformable entre deux limites extrêmes, sans modification de l'angle, sans augmentation de tension ; l'autre (II), au contraire, ne peut se déformer sans variation momentanée de l'angle, sans apparition de tension momentanée.

Si l'on admet que cette tension est suffisante pour empêcher le libre passage du système (I) au système (II), on a alors, pour les dérivés du cyclohexane, un nombre d'isomères supérieur à celui que laisse prévoir la représentation plane ; le cyclohexane se présentera sous deux formes, tandis que le cyclohexanol existera sous trois formes. La formule plane n'admet qu'un cyclohexane, qu'un cyclohexanol, que deux dérivés bisubstitués, le cis et le trans.

Schrauth et Görig (15) ont annoncé en 1923 qu'ils avaient obtenu trois dicyclohexyles, alors que la formule plane n'en laissait prévoir qu'un seul.

Cependant, W. Hückel et Neunhöffer (16) ont démontré par la suite, que les trois substances décrites par Schrauth et Görig ne sont pas des composés distincts les uns des autres. Jusqu'à présent, il n'a été préparé qu'un seul dicyclohexyle.

Vavon et Mitchovitch (17) ainsi que Hückel (18) ont essayé en vain de préparer plus de 2 o-cyclohexylcyclohexanols.

Les formules de Sachse laissent donc prévoir plus d'isomères que n'en donne l'expérience.

Mohr (loc. cit.) essaie de lever la difficulté en admettant que le passage de l'un des schémas de Sachse à l'autre n'exige qu'une faible énergie, pouvant être fournie par des causes infimes, par exemple, le choc des molécules.

D'après cette nouvelle hypothèse, une même molécule pourra prendre, au cours du temps, toutes les structures possibles entre deux limites extrêmes ; à un moment déterminé, un composé sera un mélange de molécules de configurations différentes. Il y a analogie avec ce que l'on obtient en série grasse par l'application du principe de la liaison mobile.

L'une ou plusieurs de ces structures pourront être favorisées. Il y a ainsi analogie avec le principe de la position avantageée. Ces formes avantageées, insaisissables dans le liquide, se retrouvent peut-être fixées lors de la cristallisation comme l'admet Timmermans (19) en interprétant le polymorphisme.

La fréquence du polymorphisme dans la série cyclohexanique est un fait certain. D'après Wright (20) le menthol existe sous quatre formes cristallines.

Vavon, Anziani, Herynk (21) admettent que les phtalates acides d'o-cyclohexylcyclohexanol cis existent sous deux formes.

Vavon et Collier (22) affirment que les phtalates acides d'o-isopropylcyclohexanol trans se présentent sous deux formes. Il se peut qu'à chaque forme cristalline corresponde une des différentes structures prévues par les modèles de Sachse.

Grâce à une telle mobilité, la molécule cyclique se déforme entre deux limites extrêmes, de façon à ce que les dérivés cis et trans gardent leur individualité et restent toujours distincts.

D'après Vavon (23), pour les corps monocycliques le nombre d'isomères est celui que donne la représentation plane. Les formules de Sachse, grâce à leur mobilité, représentent assez bien l'ensemble des faits connus jusqu'ici dans la série du cyclohexane. Les formules planes suffisent à représenter les dérivés du cyclopentane.

Selon Ruzicka (24), les cycles inférieurs ne sont pas disposés dans l'espace de la même façon que les cycles à un grand nombre d'atomes de carbone et l'auteur en arrive à la conclusion suivante : pour les cycles ayant moins de six atomes de carbone, les éléments du cycle peuvent être considérés comme étant disposés à la périphérie d'un cercle ; pour les cycles formés d'un grand nombre d'atomes de carbone, il faut envisager une disposition différente du cercle et plus ou moins allongée.

Comme le fait remarquer M. le doyen Godechot dans la con-

férence qu'il a faite au Collège de France sur des « nouvelles recherches dans la série cyclanique » (25), « nous ne pouvons, croyons-nous, en l'état actuel de nos connaissances, prendre parti définitivement en faveur de cette théorie si séduisante par tant de côtés ; mais ce que nous pouvons faire, c'est de chercher à multiplier les exemples pour lesquels la théorie de Baeyer, qui nous a rendu tant de services, se trouve imparfaite (en particulier le facile passage d'un cycle à un autre), ce qui par contrecoup augmentera les arguments en faveur d'une nouvelle théorie telle que celle de Sachse ».

Du reste, M. Godchot est d'accord avec Ruzicka pour dire « qu'il est impossible, pour le moment du moins, de donner une loi quelque peu générale, sur la formation des cycles ; les particularités des réactions chimiques qui les engendrent sont, en effet, la cause de trop d'irrégularités et de règles spéciales ».

A) Transpositions moléculaires par extension de cycle.

I. *Passage de C₅ à C₆.*

En outre des deux exemples que nous avons donnés auparavant :

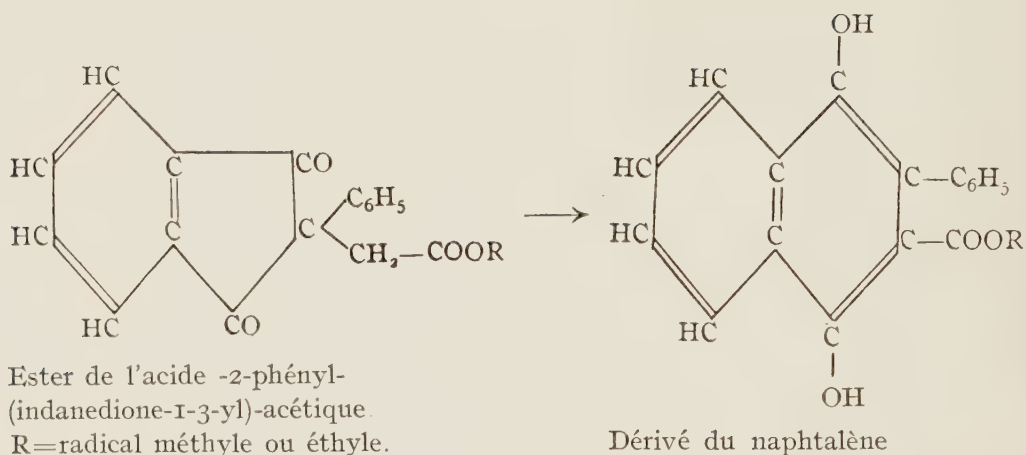
1^o Nametkine : traitement du cyclopentylcarbinol par ClH pour obtenir un mélange d'halogénures cyclopentanique et cyclohexanique.

2^o Wallach : préparation du cyclohexanol par action de l'acide nitreux sur la cyclopentylméthylamine ;

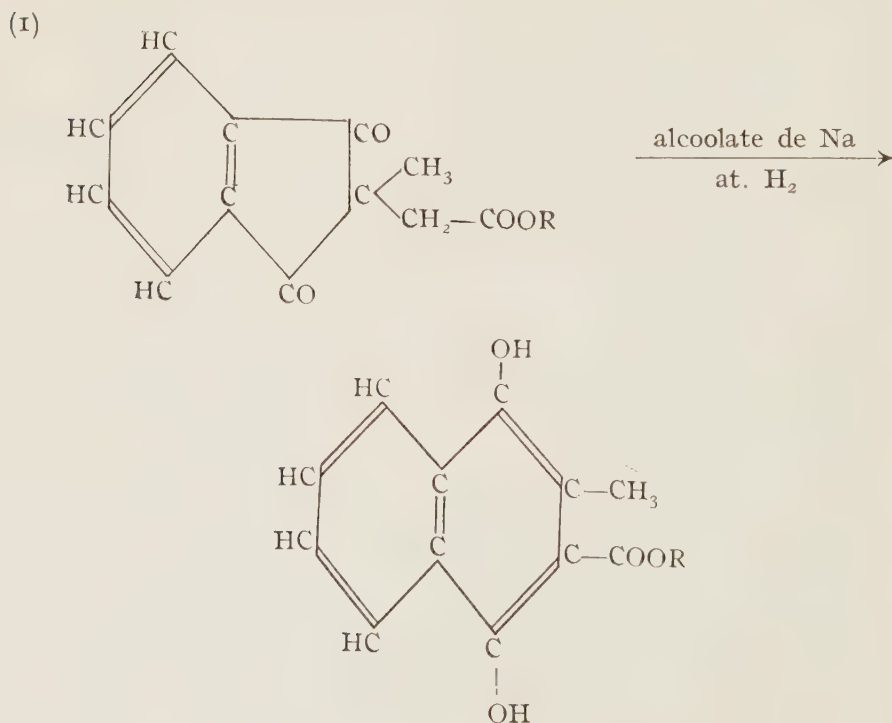
nous devons mentionner les travaux suivants :

Radulescu et Georghiu (26) ont fait des recherches sur les dérivés de l'indanedione.

Georghiu (27) avait déjà mentionné que l'isomérisation dans la série des dérivés 2-2-disubstitués de l'indanedione n'est possible que dans le cas où au moins un des substituants possède un groupement méthylénique $-\text{CH}_2-$. La masse du substituant joue un rôle important dans ce processus d'isomérisation. En effet, l'isomérisation de l'ester éthylique de l'acide 2-phényl-(indanedione-1-3-yl)-2-acétique sous l'influence de l'alcoolate de sodium anhydre en atmosphère d'hydrogène, s'obtient plus facilement que celle de l'ester méthylique. Dans les deux cas on arrive à un dérivé du naphthalène correspondant :

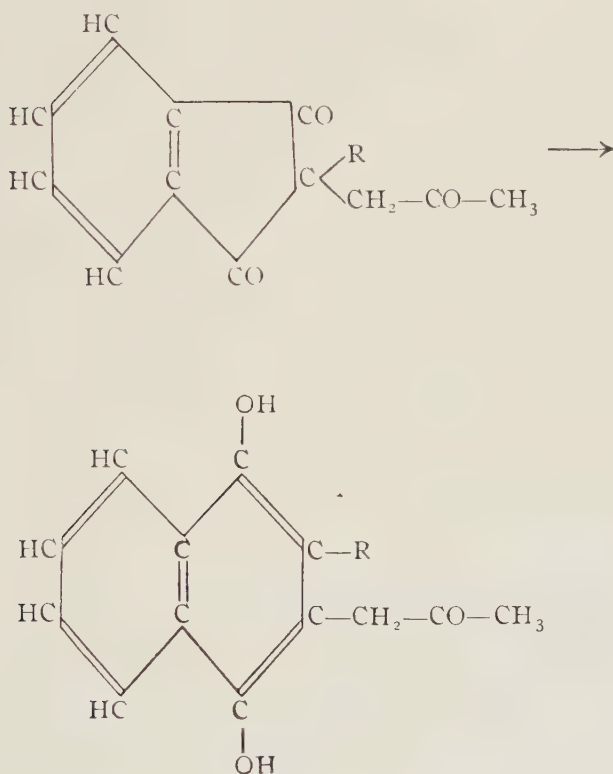


Poursuivant ses travaux, Georghiu s'intéresse à quatre types de dérivés bisubstitués de l'indanedione :



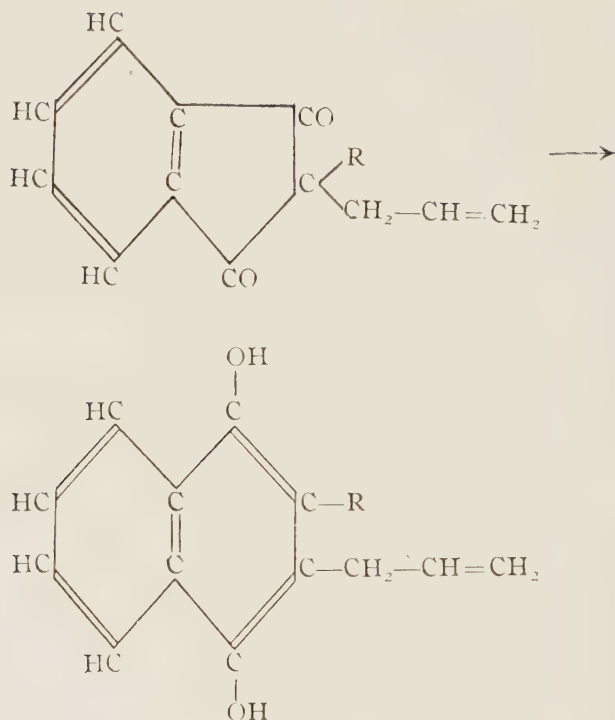
Dans ce type, en outre de la masse du substituant, il faut tenir compte de sa nature. L'isomérisation se fait plus difficilement si R est le radical méthyle au lieu d'être le radical phényle.

(II)



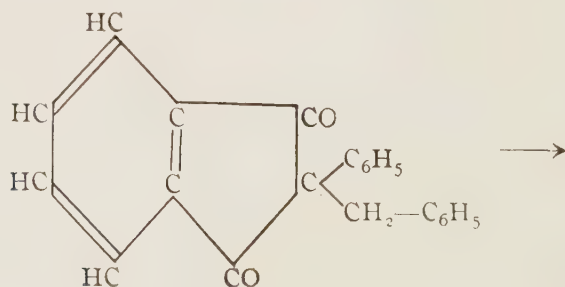
Quand le substituant est le radical phényle, l'isomérisation se fait avec une extrême facilité, il n'est même plus nécessaire d'agir en atmosphère d'hydrogène. Si au contraire, le substituant est le radical méthyle, la réaction se fait assez péniblement avec un rendement réduit et la purification du dérivé dihydroxynaphtalénique est difficile.

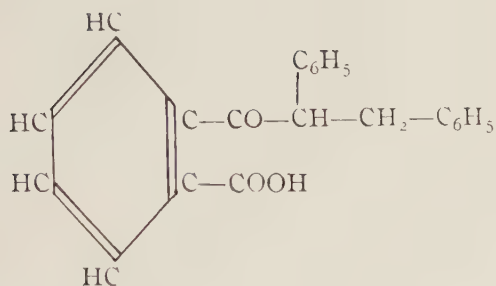
(III)



Dans ce type dont l'un des substituants a une double liaison, l'isomérisation n'est possible que si l'autre substituant est le radical phényle. On obtient alors un dérivé naphthalénique huileux. En opérant avec le radical méthyle comme deuxième substituant, on ne peut préparer de substance définie.

(IV)





Dans ce dernier type, il y a rupture du noyau indanedionique et l'on obtient l'acide-2-(2-3-diphénylpropionyl)-benzoïque.

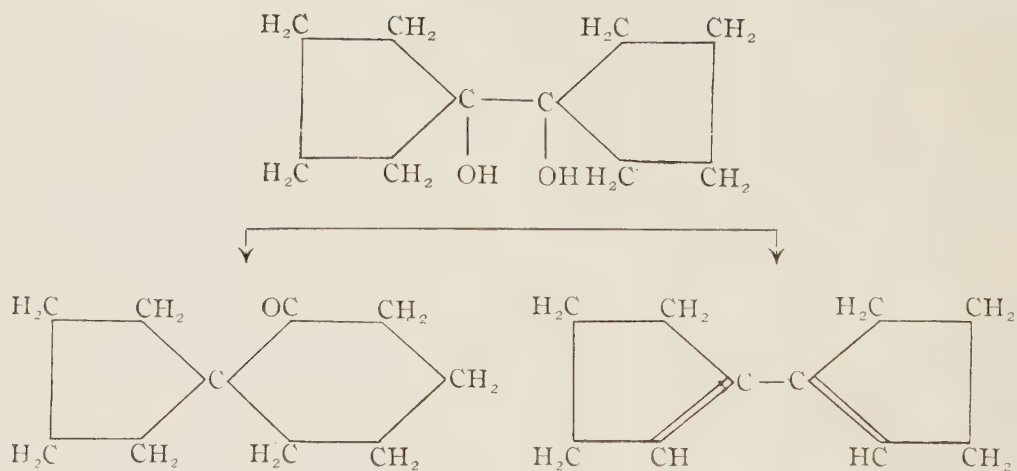
Ces observations amènent l'auteur à conclure, que dans le processus d'isomérisation des indanedione-2-2-disubstituées :

1° La masse et la nature des substituants jouent un rôle important.

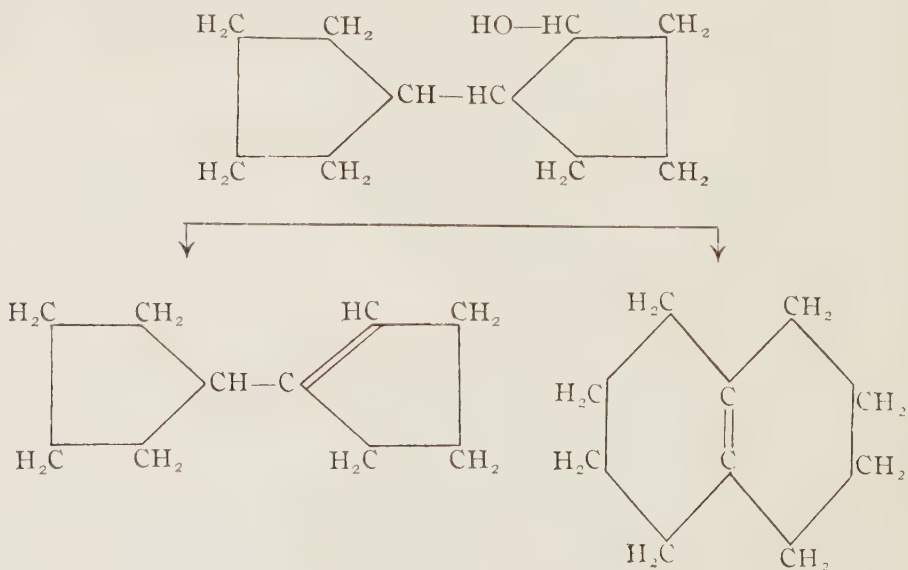
2° Il ne suffit pas qu'un des deux substituants possède un groupe méthylénique, mais il est nécessaire que ce même substituant renferme un groupement à caractère négatif : une double liaison, un groupement carbonyle, une fonction ester, etc.

3° L'isomérisation se fait bien en général quand il y a un deuxième substituant de nature cyclique. Si au contraire, on a affaire à un substituant de caractère alcoylique, la masse de ce substituant influe beaucoup sur la marche de la réaction.

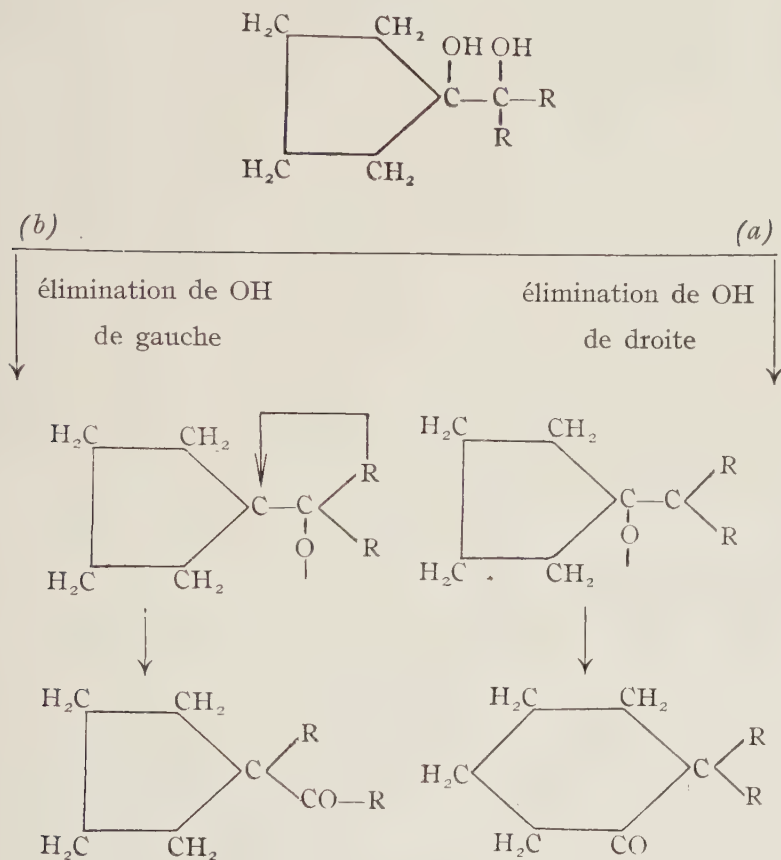
En 1889, Meiser (28) observe que sous l'action de l'acide sulfurique dilué, le pinacone de la cyclopentanone (1-1'-dioxycyclopentyle-1-1') donne une pinacoline, la 1-1'-tétraméthylènecyclohexanone-2. Il y a en même temps formation d'un carbure $C_{10}H_{14}$ provenant de l'élimination de deux molécules d'eau :



En 1912, MM. Godchot et Taboury (29) déshydratent l' α -cyclopentylcyclopentanol en présence de chlorure de zinc et obtiennent un mélange de carbures. En 1930, Hückel (30) constate qu'il s'agit d'un mélange de cyclopentylcyclopentène et d'octaline-9-10 :



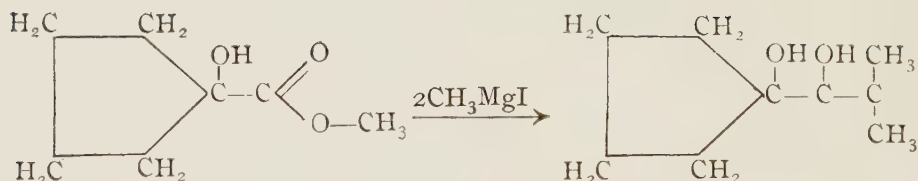
Meerwein et ses collaborateurs déshydratent diverses pinacones et obtiennent en général un mélange de deux cétones :



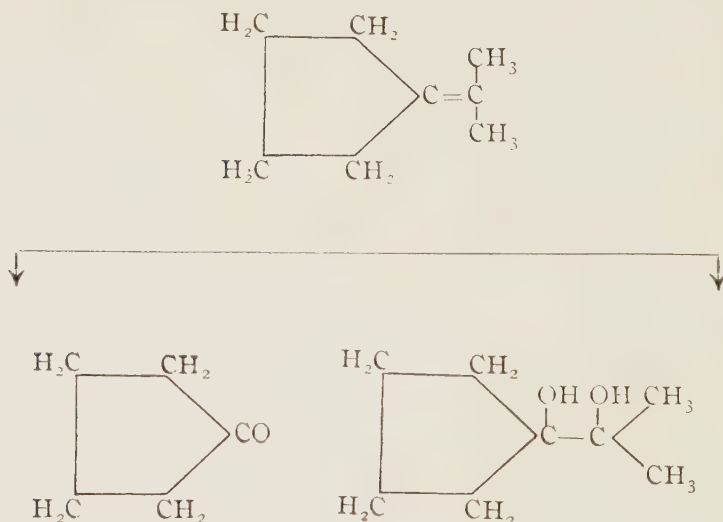
Les exemples suivants montrent que la nature du radical influe cependant sur les proportions des cétones obtenues :

I. Avec le radical « méthyle », Meerwein et Unkel (31) n'obtiennent pas de cétone pentacyclique.

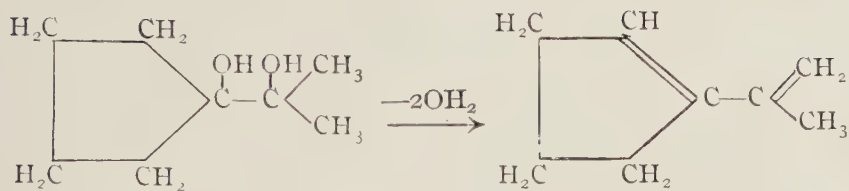
Sous l'action de $\text{CH}_3\text{-Mg-I}$, l'ester méthylique de l'acide α -oxycyclopentanecarbonique se transforme en diméthyltétraméthylène glycol :



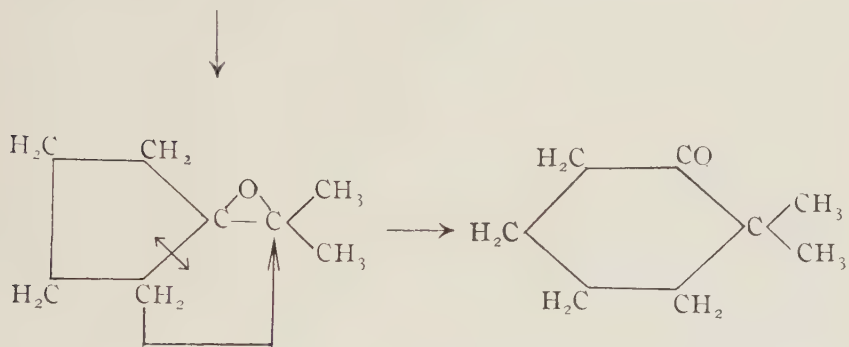
Wallach (32) avait déjà obtenu cette pinacone en même temps que la cyclopentanone en oxydant l'isopropylidèncyclopentane :



En traitant cette pinacone par l'acide sulfurique ou l'acide oxalique, il y a formation d'un époxyde qui se transforme en cétone hexacyclanique par migration du groupement CH_2 . Il y aurait aussi formation d'une petite quantité de carbure pentacyclique :

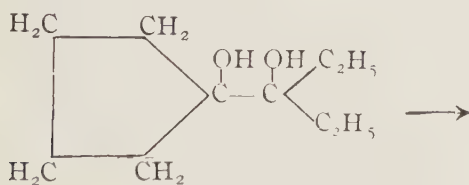


Diméthyltétraméthylène glycol

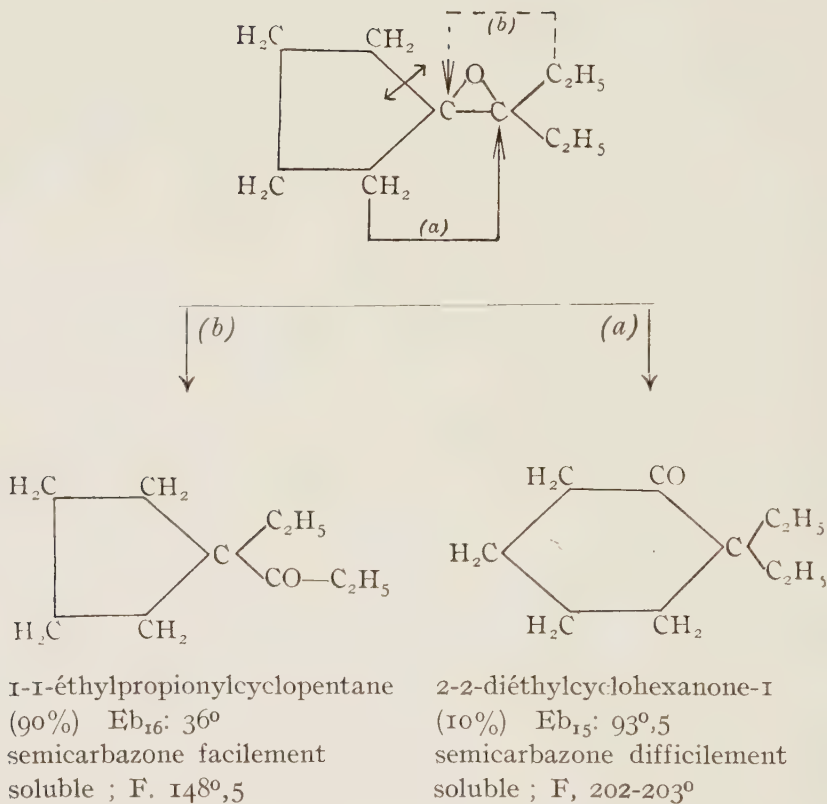


2-2-diméthylcyclohexanone-I
F. 172°,5

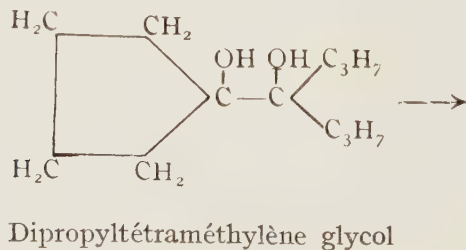
II. Avec le radical « éthyle », Meerwein et Probst (33) trouvent qu'il y a formation presque exclusive de la cétone en C₅ :

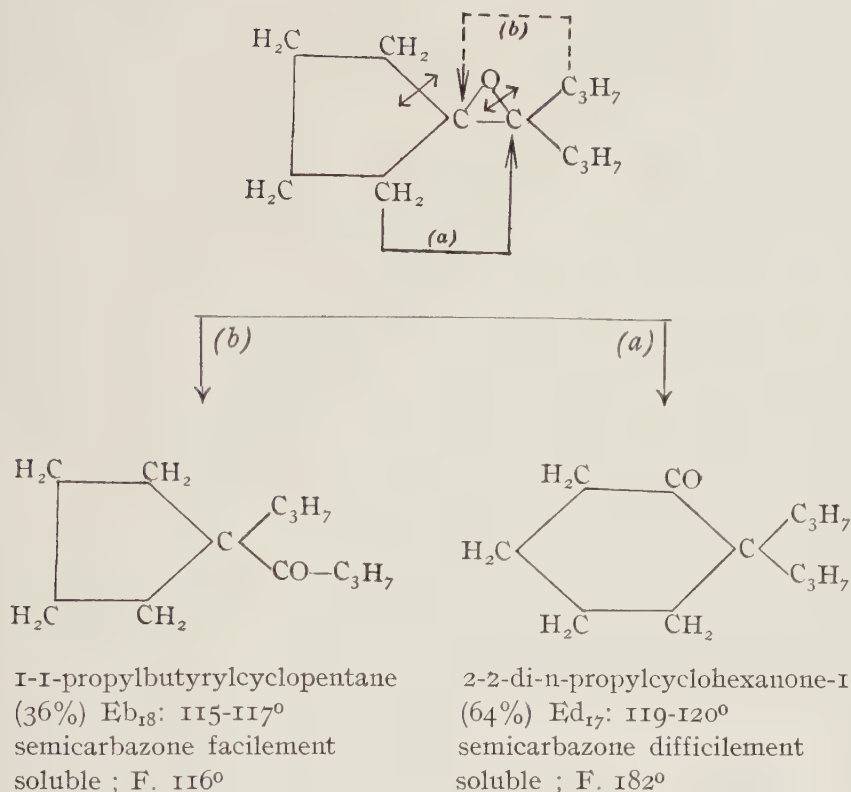


Diéthyltétraméthylène glycol

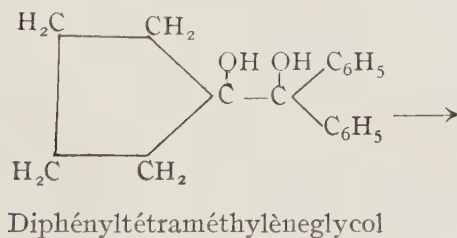


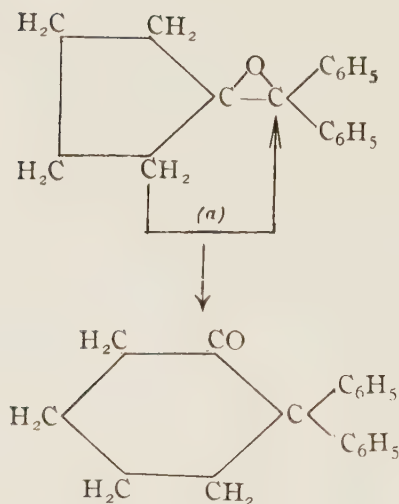
III. Avec le radical « propyle », Meerwein et Kremers (34) prouvent qu'il y a formation prépondérante de la cétone en C_6 :





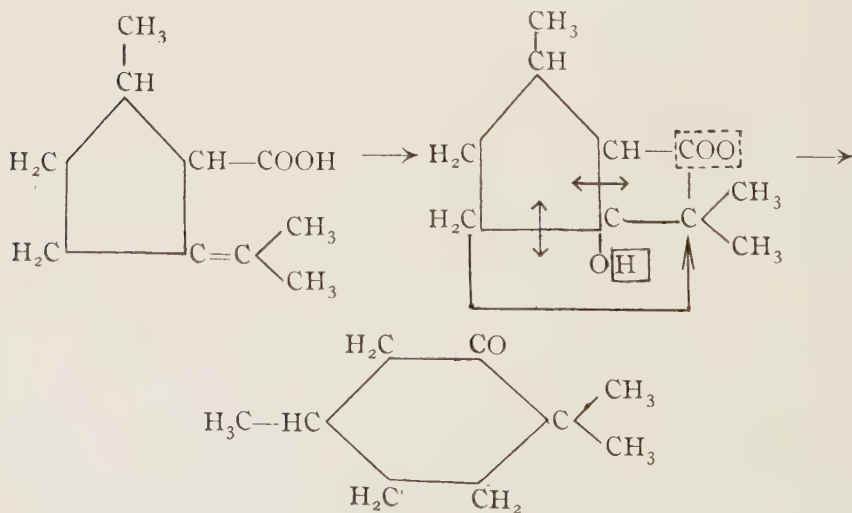
IV. D'après Meerwein et Probst (35), le radical phényle conduit à la formation exclusive de la cétone en C₆ :





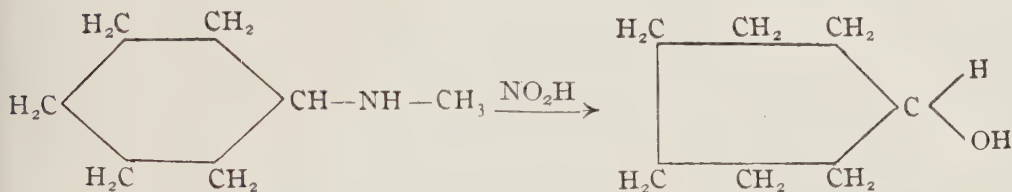
2-2-diphénylcyclohexanone-1 F. 99°

Meerwein et Unkel (36) soumettent l'acide isopropylidène-méthylcyclopentanique à l'action du permanganate de potassium et obtiennent une oxylactone qui, par chauffage avec l'acide sulfurique (2 /1), se décarboxylise pour donner la 2-2-5-triméthylcyclohexanone-1 ou pulénone :



II. Passage de C_6 en C_7 .

Wallach (37) généralisant les observations de Demjanow (38) prépare le cycloheptanol par action de l'acide nitreux sur la cyclohexylméthylamine :



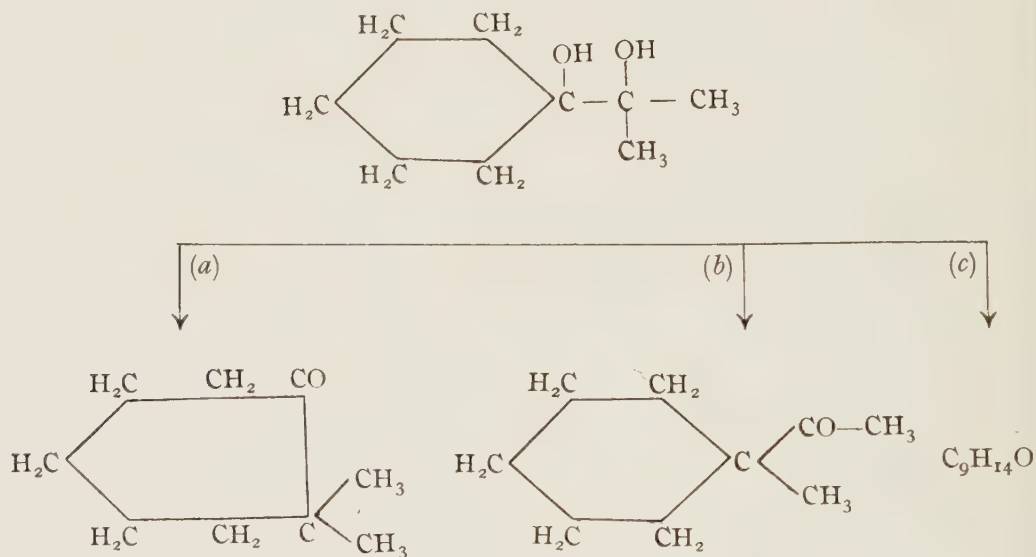
En 1913, Tabouriech (39) déshydrate l'isopropylcyclohexyl-pinacone ou diméthyl-1-1-pentaméthylène-2-glycol et obtient la diméthyl-1-1-cycloheptanone et le méthyl-1-acétyl-1-cyclohexane.

Cette pinacone fut d'abord préparée en 1909 (40) par action de $\text{CH}_3\text{-Mg-I}$ sur l'ester méthylique de l'acide hexahydrobenzoïque. Par déshydratation sous l'action des acides, Tabouriech (41) obtient deux composés, l'un résultant de la perte d'une molécule d'eau : une pinacolone ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$) ; l'autre un hydrocarbure C_9H_{14} provenant de la perte de deux molécules d'eau par la pinacone mise en jeu. Le rendement en pinacolone correspondait aux $5/7$ de la quantité de pinacone employée, tandis que le carbure était l'équivalent des $2/7$ de ce même produit de départ.

Cette pinacolone régénérée de son oxime mixte donna deux semicarbazones, l'une α , en aiguilles, fusible à 158° , l'autre β , en cristaux, fondant à 176° .

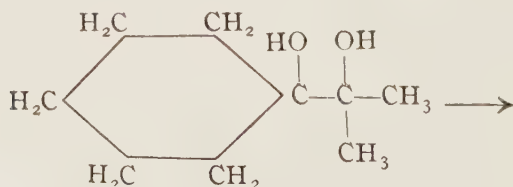
Poursuivant ses travaux, l'auteur (42) constate que par déshydratation de la pinacone primitive, l'un des groupes CH_3 émigre sur le noyau hexahydrobenzénique et s'y fixe en position 1 pour donner le 1-1-méthyl-1-acétylcyclohexane et que

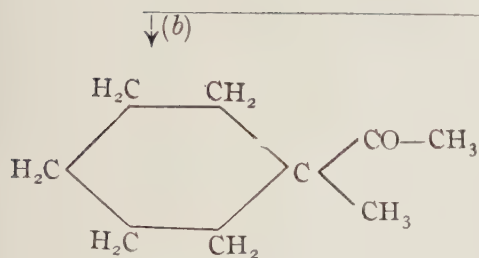
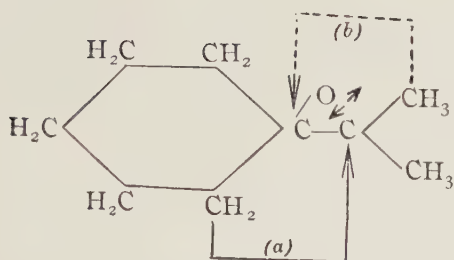
de plus (43), il y a formation d'une deuxième cétone pinacolique dérivée du cycloheptane et résultant de l'introduction du groupement CO dans le noyau cyclohexanique : c'est la 2-2-diméthyl-cycloheptanone-1 :



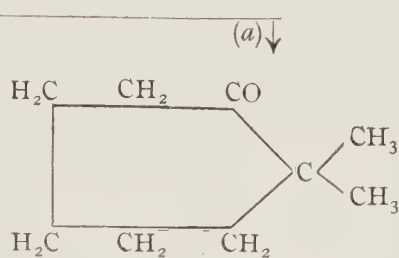
Meerwein et ses collaborateurs se sont intéressés à la déshydratation des alkylpentaméthylèneglycols et ont obtenu différents résultats suivant les radicaux substitués :

I. Le radical « méthyle » (44) conduit à la formation prépondérante de la cétone en C_6 :



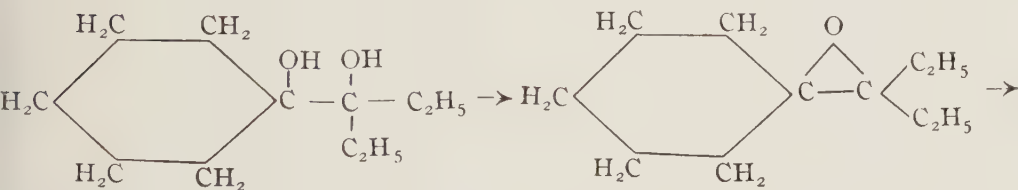


1-1-méthylacétylecyclohexane
(66%) Eb: 186,5-187°

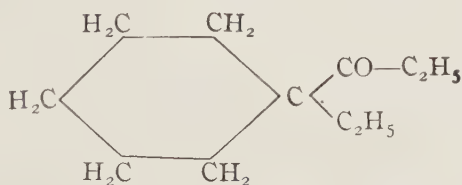


2-2-diméthylcycloheptanone-1
(33%) Eb: 190°

II. Avec le radical « éthyle » (45), il y a formation exclusive de la cétone en C₆ :



Diéthylpentaméthylène-glycol

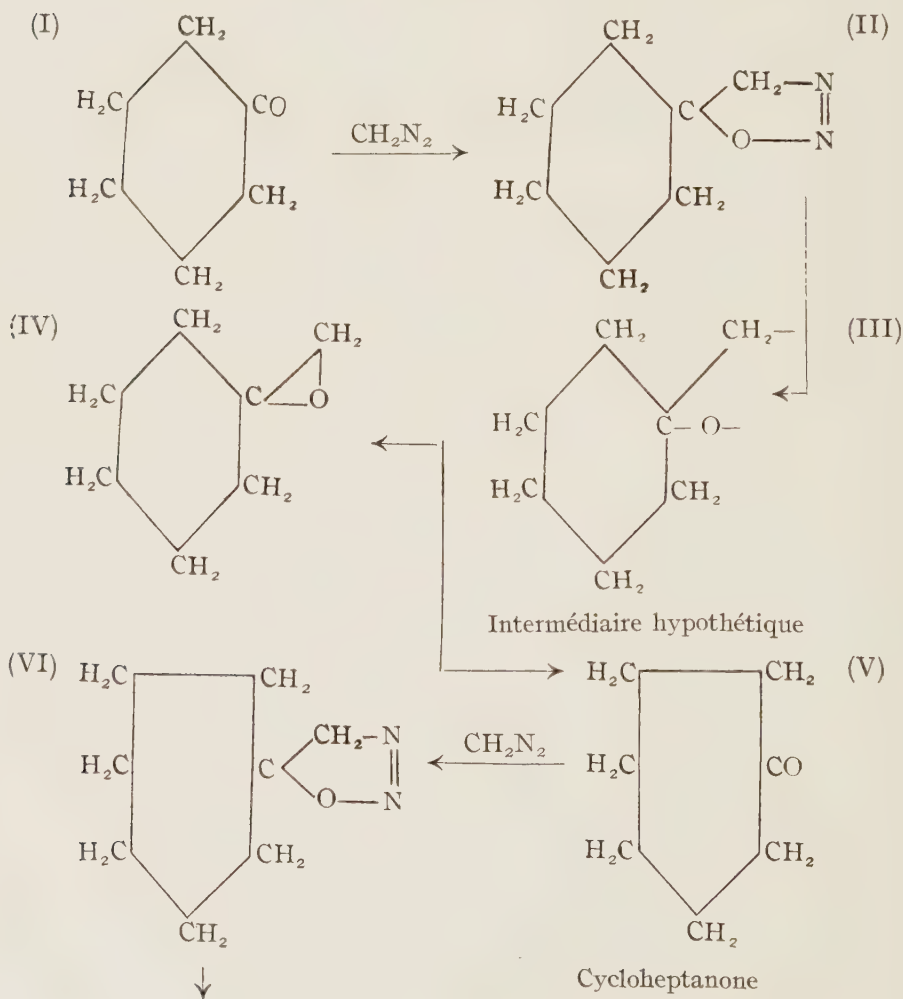


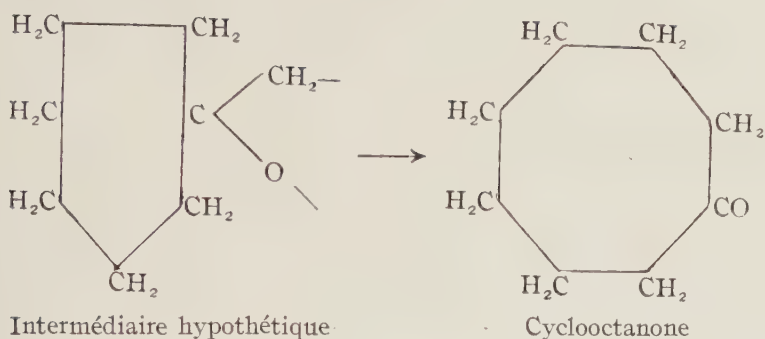
1-1-éthylpropionylecyclohexane
Eb₂₁: 109°-111°.

Mosettig et Burger (47) trouvent que la cyclohexanone en solution étherée est pratiquement indifférente vis-à-vis du diazométhane (CH_2N_2), mais que par addition d'alcool méthylique on obtient une réaction énergique avec mise en liberté d'azote.

Les trois produits isolés sont la cycloheptanone (V), la cyclo-octanone (VII) et un oxyde isomère de la cycloheptanone (IV). La subérone est le produit principal, tandis que l'azélaone et l'oxyde en quantités égales, ne sont que des sous-produits.

Voici le schéma de ces réactions d'après Arndt et Meerwein qui ont fait des réactions analogues avec l'acétone.

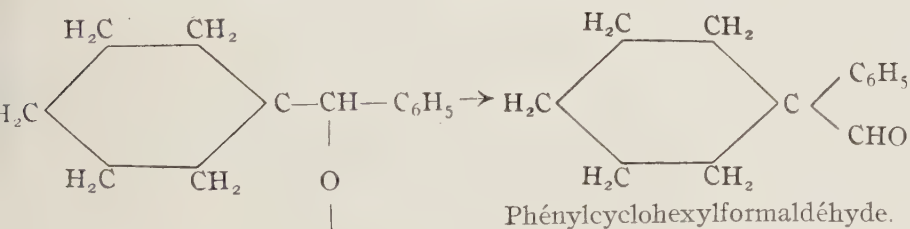
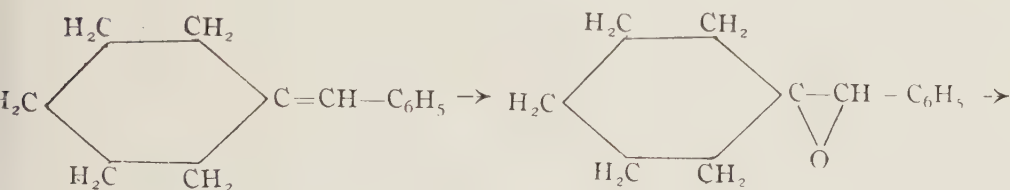




M. Tiffeneau, Weil, Gutman et Mlle Tchoubar (48) essaient de transformer les époxydes (et même les iodhydrides) du benzyldène- ou p-méthoxybenzylidèncyclohexane en phényl- ou en anisylcycloheptanes.

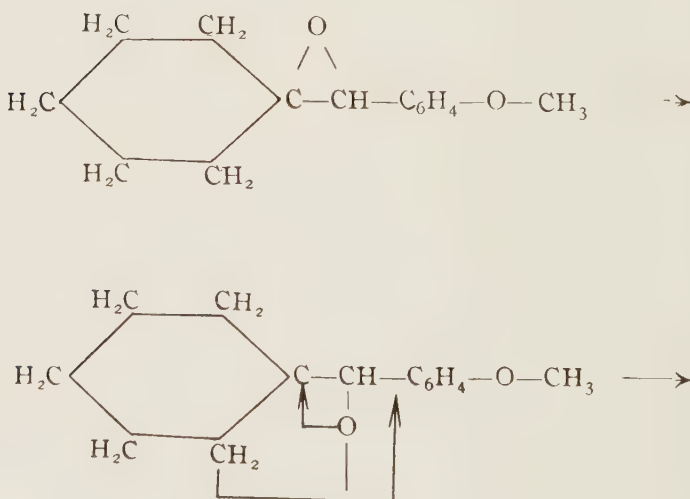
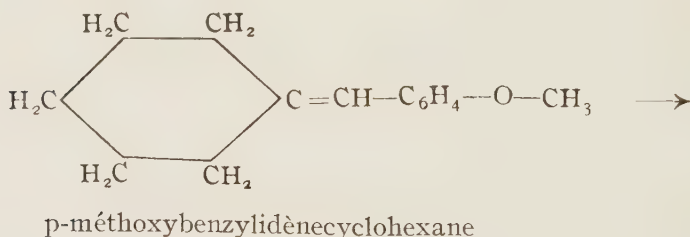
1° Le *benzylidèncyclohexane* ($Eb_{15}:126^0$) préparé d'après Prévost, Danzelot et Balla (49), est transformé en époxyde par oxydation perbenzoïque et en iodhydride par OHg et I.

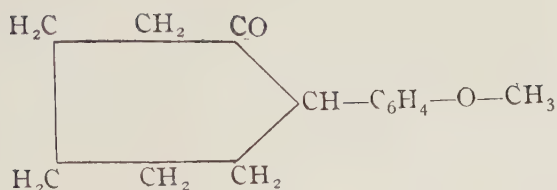
L'isomérisation de l'époxyde ne conduit qu'à la formation d'un composé intermédiaire dans lequel l'O reste fixé sur le C secondaire et non sur le carbone tertiaire :



La déshalogénation de l'iodhydrine donne le même produit par migration du radical phényle sans extension de cycle.

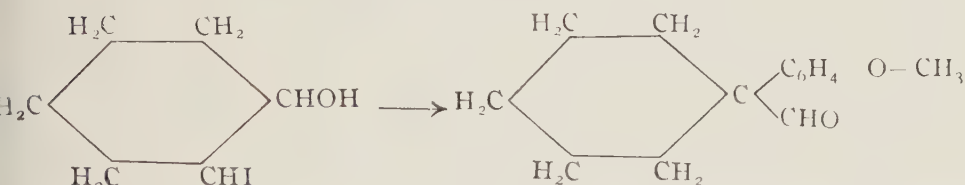
2° Le *méthoxybenzylidène* (Eb₂₃:172°) est obtenu en déshydratant, par catalyse dans le vide sur O₃Al₂ à 280°, l'alcool secondaire obtenu par action de C₆H₁₁-Mg-Br sur l'anisaldéhyde (CH₃-O-C₆H₄-CHO). L'époxyde s'obtient par oxydation perbenzoïque et donne par isomérisation l'anisylcycloheptanone grâce à la migration d'un groupement méthylénique et à la fixation de l'oxygène sur le carbone tertiaire :





Anisylcycloheptanone ; F. 60° ; sem : F. 145°.

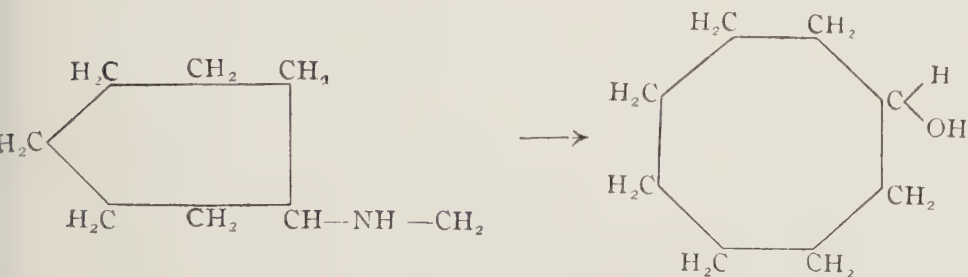
L'iodhydrine conduit par déshalogénéation au moyen de OHg à l'anisylcyclohexylformaldéhyde par migration du groupement anisyle sans changement de cycle.



On voit donc que pour les époxydes, la nature des radicaux substituants phényle et anisyle, n'est pas indifférente. L'extension de cycle n'a lieu que lorsque le radical substituant est un anisyle. Quant aux iodhydrines, elles ne donnent lieu à aucun changement de cycle dans ces conditions.

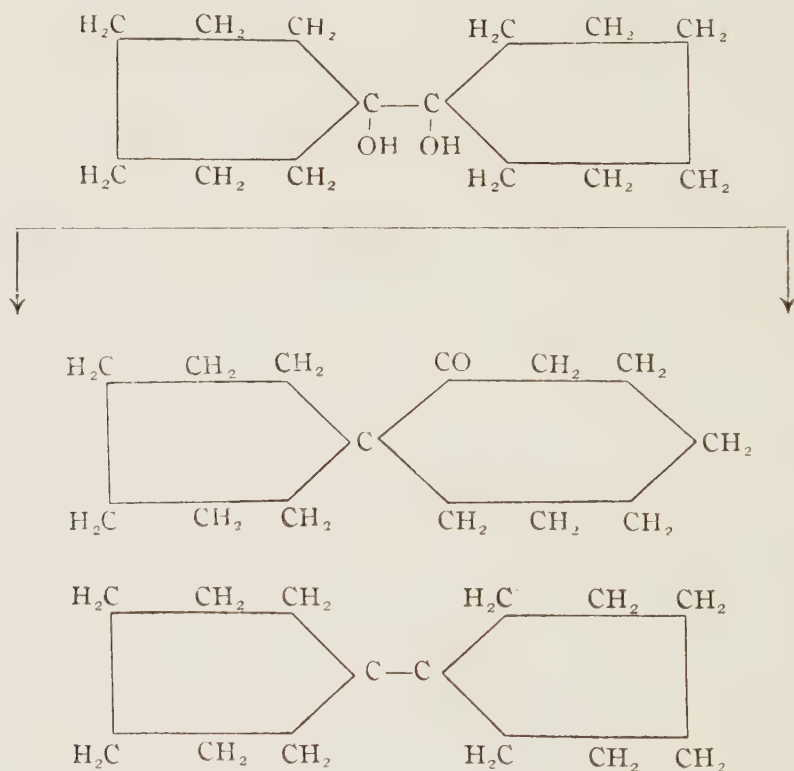
III. Passage de C₇ à C₈.

Wallach (50) prépare le cyclooctanol par action de l'acide nitreux sur la cycloheptylméthylamine :

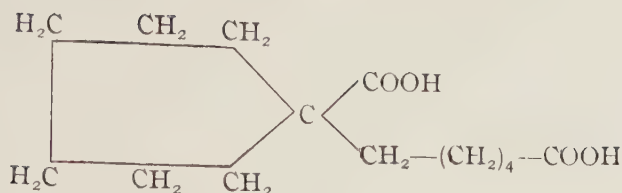


S'inspirant des travaux de Meiser (28) sur le passage du cycle en C_5 au cycle en C_6 par action de l'acide sulfurique dilué sur la pinacone de la cyclopentanone, M. Godchot et Mlle Cauquil (51) essaient de réaliser l'extension du cycle en C_7 au cycle en C_8 en utilisant la pinacone de la cycloheptanone (1-1'-dioxydicycloheptyle-1-1').

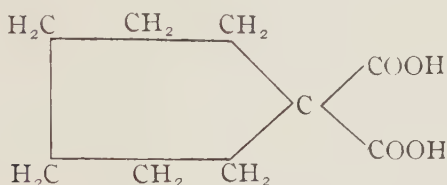
Chauffée à 125° , en présence de l'acide sulfurique dilué ou de l'acide oxalique dilué, cette pinacone donne un composé solide (F. 72°), l'héxaméthylène-1-cyclooctanone-2, et un carbure liquide $C_{14}H_{22}$ qui est probablement le dicycloheptyle :



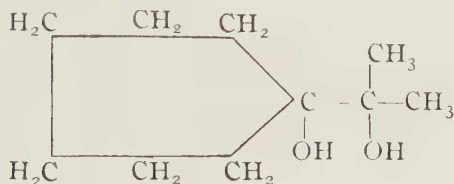
En oxydant cette cétone par l'acide nitrique (d:1,40) à 100° , il y a formation de l'acide 1-1-hexaméthylènesubérique fusible à 116° :



qui peut s'oxyder à son tour pour donner l'acide 1-1-hexaméthylènemalonique préparé par Haworth et Perkin (52) :

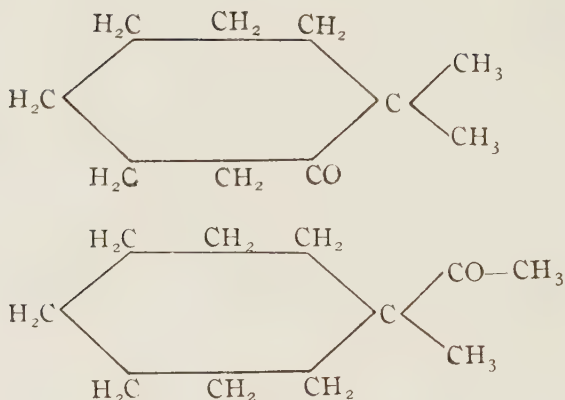


En 1932, M. Godchot et Mlle Cauquil (53) préparent pour la première fois le diméthylhexaméthylèneglycol ou isopropylcycloheptylpinacone :



par action de $\text{CH}_3\text{-Mg-I}$ sur l'ester méthylique de l'acide cycloheptanolcarbonique.

Se basant sur les résultats obtenus par Tabouriech (54) et Meerwein (55) par la déshydratation des pinacones en C_6 ou en C_5 , ces deux auteurs essaient de déshydrater l'isopropylcycloheptylpinacone dans l'espoir d'obtenir un mélange de deux cétones : la diméthyl-2-2-cyclooctanone-1 et le 1-méthyl-1-acétylcycloheptane :



Contrairement à ce qui avait été prévu, cette déshydratation ne donne comme produit principal qu'un carbure diéthylénique accompagné de traces de cétones en quantité insuffisante pour permettre leur séparation par les semicarbazones.

La diméthylcyclooctanone avait déjà été préparée par M. Godchot et Mlle Cauquil (56) grâce à une autre méthode. La cyclooctanone sodée à l'aide de l'amidure de sodium et traitée par l'iodure de méthyle fournit l' α -méthylcyclooctanone qui, par méthylation, donne un mélange de diméthylcyclooctanones $\alpha\alpha$ et $\alpha\alpha'$.

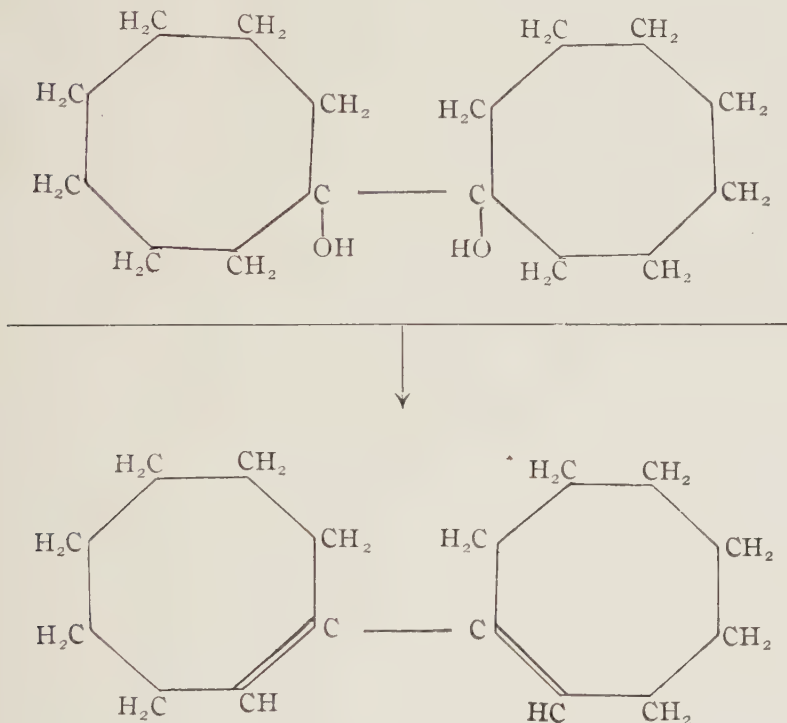
Mosettig et Burger (57) avaient obtenu de petites quantités de cyclooctanone comme produit secondaire en faisant réagir la cyclohexanone sur le diazométhane (CH_2N_2). Le produit principal obtenu était la cycloheptanone qui réagissait à son tour avec le diazométhane pour donner naissance à la cyclooctanone. Le processus de ces diverses réactions a été décrit à la page 42.

IV. Passage de C_8 en C_9 .

M. Godchot et Mlle Cauquil (58) préparent le pinacone de la cyclooctanone et essaient en 1928, sans d'ailleurs publier le

résultat de leurs recherches, de déshydrater cette pinacone pour passer du cycle en C_8 au cycle en C_9 .

Au lieu de conduire à l'heptaméthylène-1-cyclononanone-2 et au dicyclooctényle, ou au mélange de ces deux composés, la déshydratation de cette pinacone ne donne lieu qu'à la formation de ce dernier carbure :



En 1931, Ruzicka et Boeknoogen (59) confirment ces résultats.

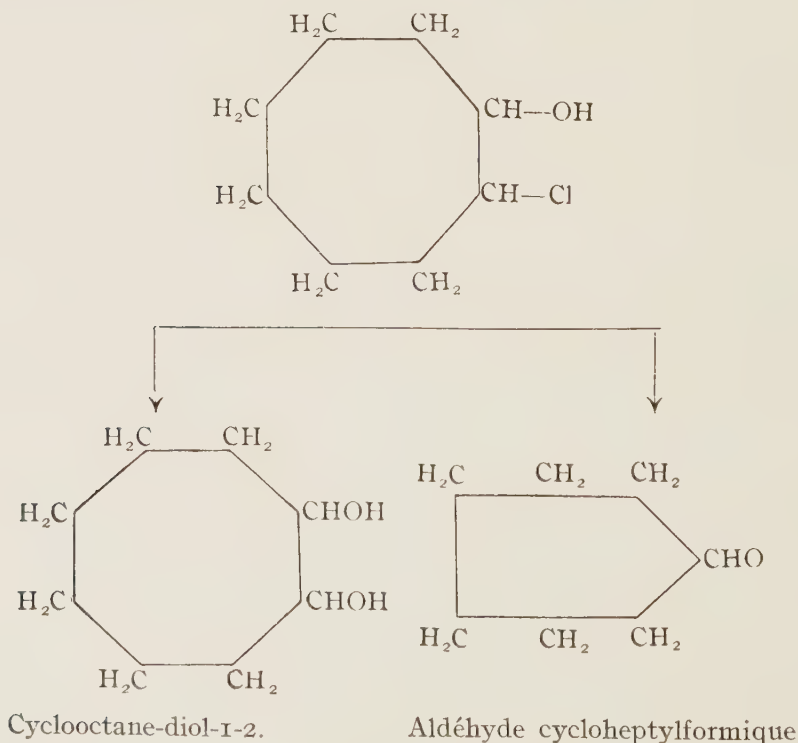
Nous voyons donc que cette pinacone ne réagit pas comme ses homologues inférieurs ; en effet, la pinacone de la cyclopentanone se transforme presque complètement en pinacoline, celle de la cyclohexanone donne la diméthyl-1-1-cycloheptanone et un carbure en C_6 , tandis que celle de la cycloheptanone fournit de la pinacoline accompagnée d'une proportion importante de dicycloheptyle.

B) Transpositions moléculaires par régression de cycle.

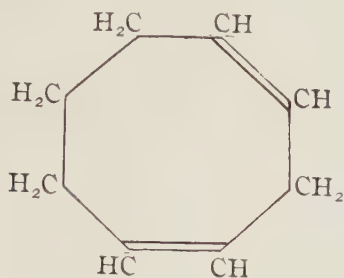
I. Passage de C_8 en C_7 .

M. Mousseron (60) obtient le chlorocyclooctanol-1-2 par action de $ClOH$ sur le cyclooctène.

MM. Godchot, Mousseron et Granger (61) traitent cette chlorhydrine ($Eb_{20}: 128-130^0$) par un mélange hydroalcoolique chauffé vers 90^0 dans l'espoir d'obtenir soit le cyclooctane-diol-1-2, soit l'aldéhyde cycloheptylformique ou un mélange de ces deux corps :

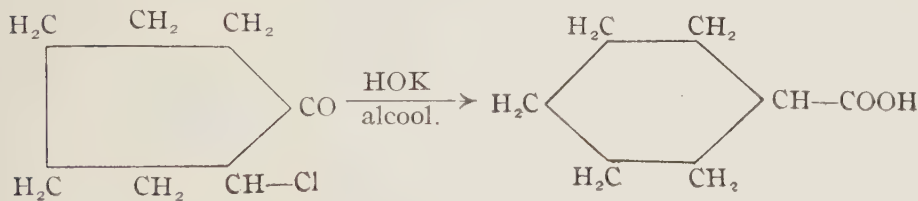


La réaction ne donne pas lieu à la formation de diol ni d'aldéhyde en C_7 , mais il se produit un carbure qui est probablement le cycloocladiène:



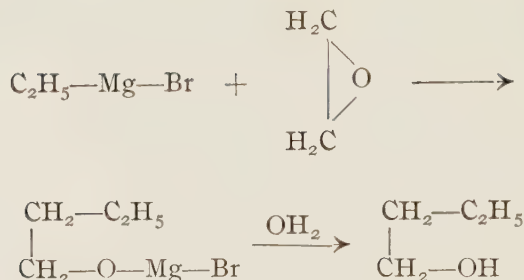
II. Passage de C_7 en C_6 .

Faworski et Bajowski (62) obtiennent l'acide hexahydrobenzoïque par action de la potasse alcoolique sur la cycloheptanone monochlorée :



Avant 1902, on avait toujours observé que les combinaisons organomagnésiennes mixtes de formule $R-Mg-X$ (R = radical alkylique, X = halogène), se scindaient en deux groupements monovalents R et Mg ; mais à cette époque, Blaise (63) signala une exception à cette règle en faisant réagir l'oxyde d'éthylène sur le $C_2H_5-Mg-Br$.

La réaction attendue :

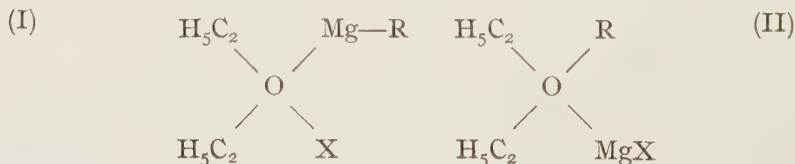


ne se fait que très imparfaitement et il y a formation de la monobromhydrine du glycol comme produit principal. Pour interpréter ce résultat, l'auteur admit la scission du composé magnésien en $\text{C}_2\text{H}_5\text{—Mg—Br}$ et Br pour donner :



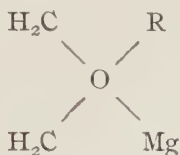
En 1903, Grignard (64) reprend les travaux de Blaise et donne une nouvelle interprétation pour la formation de la bromhydrine du glycol : l'oxyde d'éthylène en sa qualité d'éther-oxyde et à cause de ses affinités spéciales peut se substituer à l'oxyde d'éthyle dans les composés organomagnésiens.

Baeyer et Villiger (65) admettent que ces combinaisons sont des dérivés de l'oxonium et sont représentées par la formule I. Grignard lui préfère cependant la formule II.



Cette seconde formule, qui correspond au mode de scission des complexes magnésiens, donne une meilleure explication de leur résistance à l'action du sodium et est la seule qui permette d'interpréter les résultats obtenus.

En admettant avec Baeyer et Villiger que ces composés magnésiens sont des dérivés de l'oxonium, la formule

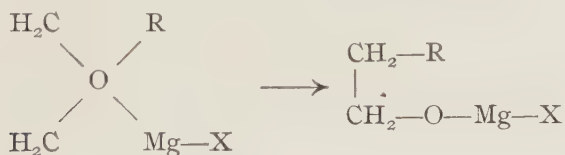


peut les représenter.

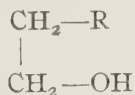
C'est la première phase de la réaction.

L'oxyde d'éthylène se trouvant fixé, on peut distiller l'éther sans constater sa mise en liberté. En traitant par l'eau, le complexe magnésien sera détruit, l'oxyde pourra réagir sur le sel de magnésium pour donner la bromhydrique comme l'a fait Blaise.

Si après avoir réalisé la première phase de la réaction, on distille l'éther, la température s'élèvera peu à peu et lorsqu'elle sera suffisante, la deuxième phase se fera avec rupture de la chaîne de l'oxyde d'éthylène suivant le schéma :



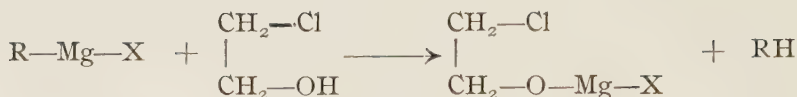
L'action de l'eau fournira :



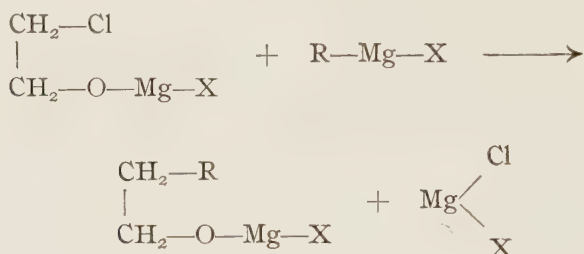
le deuxième homologue de l'alcool initial avec d'excellents rendements.

En 1905, Grignard (66) a fait sur les chlorhydrines les recherches qu'il avait entreprises sur l'oxyde d'éthylène. Les organomagnésiens R-Mg-X réagissent eux aussi sur la chlorhydrique du glycol. Cette opération se fait en deux temps :

1° A froid, une première molécule R-Mg-X réagit avec l'oxydrique et met en liberté RH :



2° Par distillation partielle de l'éther, une vive réaction provenant de la concentration et de l'élévation de température fait foisonner de façon considérable le contenu du ballon. Une nouvelle molécule R-Mg-X entre en jeu et l'on a :



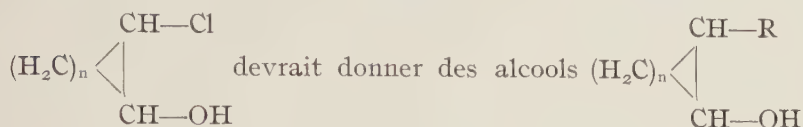
L'action de l'eau sur ce complexe magnésien se fait avec mise en liberté de l'alcool correspondant :



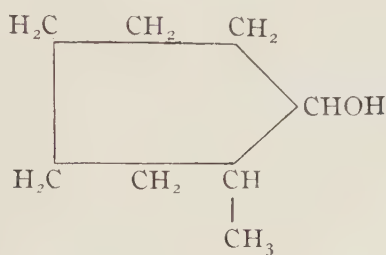
L'utilisation de cette propriété des organomagnésiens mixtes pour la synthèse des alcools, en partant des oxydes d'éthylène substitués et des chlorhydrines, est pour les chercheurs une méthode intéressante qui avait été utilisée surtout dans la série grasse. Il faut cependant remarquer que d'après L. Henry (67), Fourneau et Tiffeneau (68), certains oxydes d'éthylène substitués s'isomérisent en aldéhydes ou en cétones, tandis que les autres réagissent d'après le processus qui vient d'être indiqué.

Cette méthode, féconde en résultats intéressants, a attiré l'attention de M. Godchot, qui a cherché à l'utiliser en série cycla-

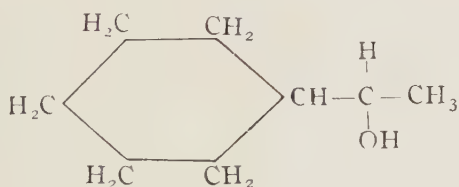
nique, pour synthétiser des alcools en employant des chlorhydrines ou des oxydes d'éthylène substitués. D'après ce que nous venons de voir, une chlorhydrine de formule générale



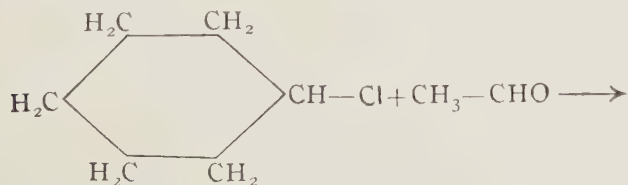
En 1928, M. Godchot et Mlle Cauquil (69) préparent pour la première fois le 2-chlorocycloheptanol-1 sur lequel ils font réagir CH_3-Mg-I en vue d'obtenir l' α -méthylcycloheptanol :

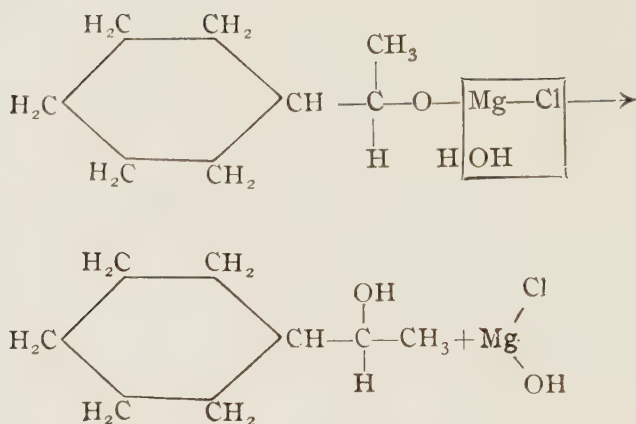


mais au lieu de donner cet alcool cycloheptanique, la réaction a fourni un de ses isomères, le méthylcyclohexylcarbinol :

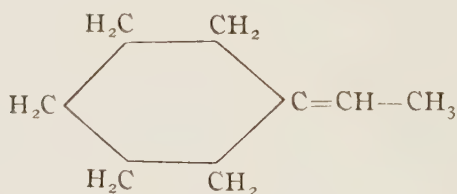


identique à celui que Bouveault (70) avait préparé par action de l'aldéhyde acétique sur le chlorure de cyclohexylmagnésium.



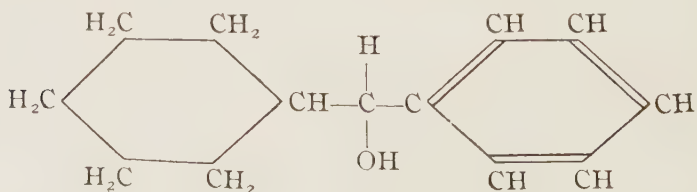


Il y a aussi formation d'éthylidèncyclohexane :

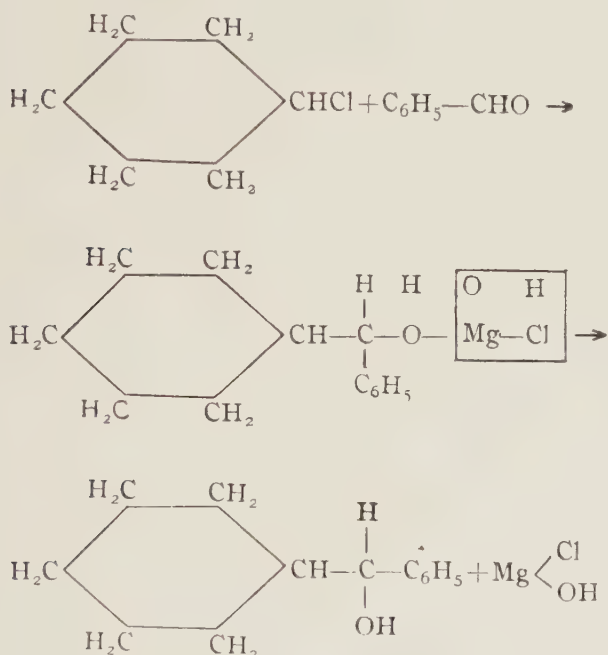


Ce carbure avait déjà été obtenu par Wallach (71), Auwers et Ellinger (72).

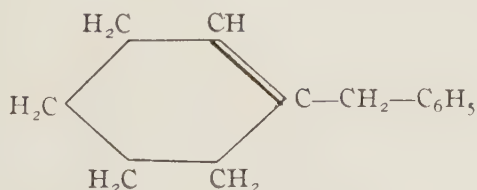
A la suite de cette première utilisation des organomagnésiens mixtes pour réaliser l'isomérisation d'un alcool de la série cyclanique par régression de cycle, M. Godchot et Mlle Cauquil (73) font la synthèse du phénylcyclohexylcarbinol :



Cet alcool est identique à celui que Sabatier et Mailhe (74) avaient obtenu en faisant réagir l'aldéhyde benzoïque sur le chlorure de cyclohexylmagnésium :

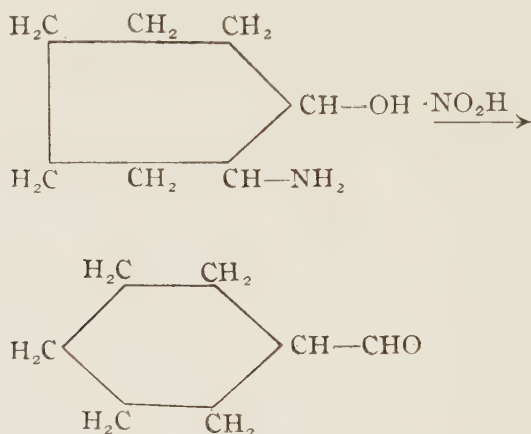


Il y a comme sous-produit une certaine quantité de 1-benzylcyclohexène-1 provenant de la déshydratation du phénylcyclohexylcarbinol :



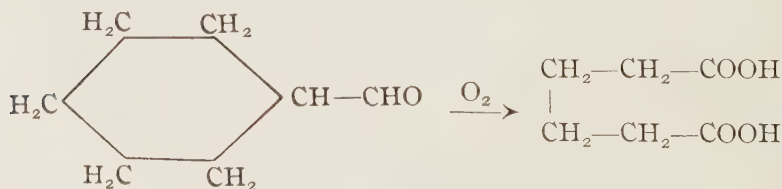
Ce carbure a été étudié par Auwers et Troppman (75).

Différentes méthodes, dont la plupart exigent l'intervention de la chaleur, ont été employées en série cyclanique pour effectuer le passage d'un cycle à un autre. MM. Godchot et Mouseron (76) ont réalisé ce passage à une température voisine de 0° par désamination du 2-aminocycloheptanol-1. Cet amino-alcool, traité sous forme de tartrate ou d'oxalate acide par le nitrite de sodium à basse température, donne la cyclohexylformaldéhyde :

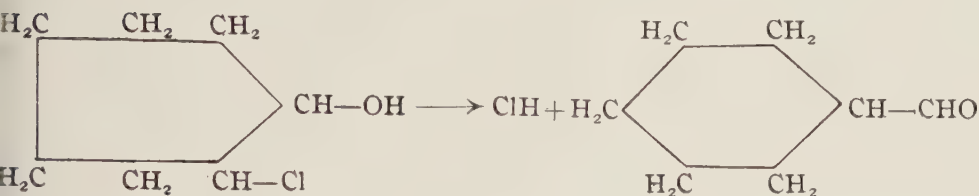


Il n'y a aucun dégagement d'azote mais apparition d'un liquide huileux, peu soluble dans l'eau, à odeur pénétrante et formation d'un dépôt d'oxalate ou tartrate acide de sodium ; au bout de quelques heures, la réaction est terminée. Il ne reste plus qu'à faire un entraînement à la vapeur d'eau pour recueillir le produit obtenu.

Cette aldéhyde a une semicarbazone fusible à 167-168° et est oxydée en acide adipique (hexanedioïque) :



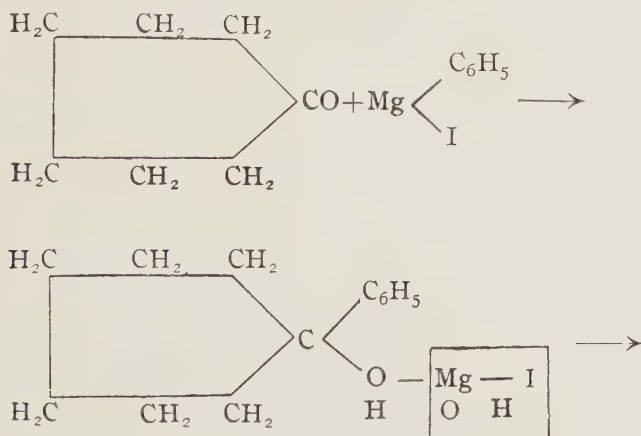
MM. Godchot, Mousseron et Granger (61) réalisent la déshalogénéation du chlorocycloheptanol-1-2, par action vers 90° d'un mélange hydroalcoolique qui transforme complètement cette chlorhydrine en aldéhyde cyclohexanique :

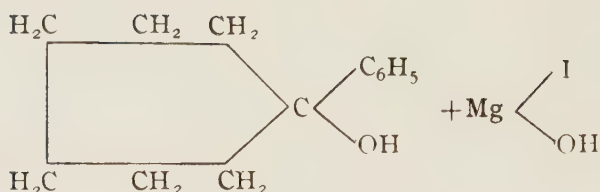


M. Tiffeneau, Weil, Gutman et Mlle Tchoubar (77) étudient l'isomérisation des époxydes du phénylcycloheptène et de l'anisycycloheptène :

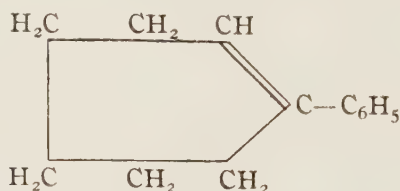
1° Phénylcycloheptène.

Le traitement de la cycloheptanone par $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Mg-I}$ donne un complexe magnésien qui sous l'action de l'eau libère le phénylcycloheptanol :



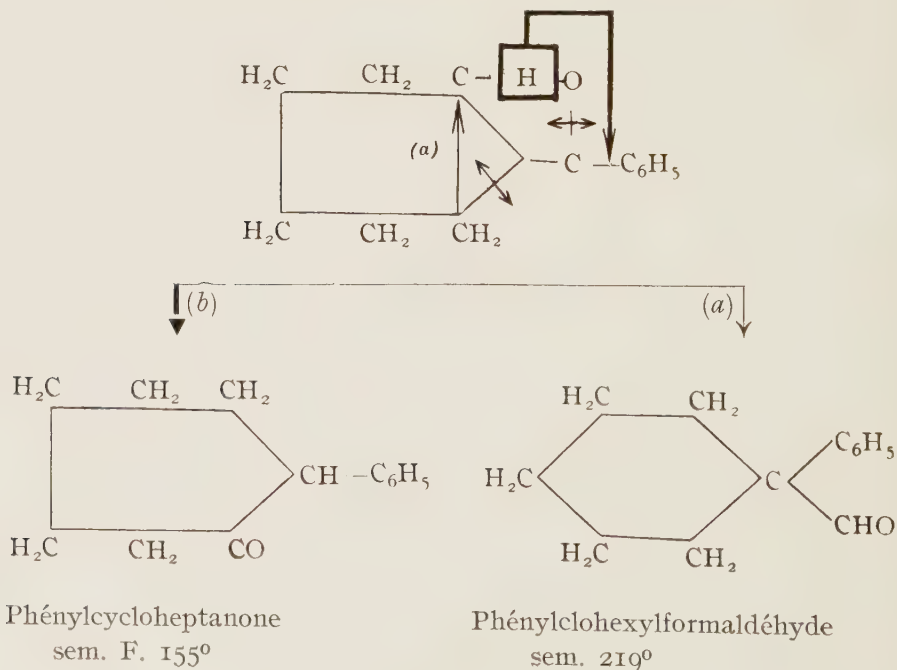


Cet alcool tertiaire (Eb₁₆: 131-132°) est déshydraté par catalyse dans le vide sur O₃Al₂ à 280° pour donner le phénylcycloheptène :



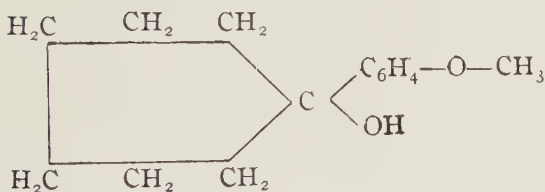
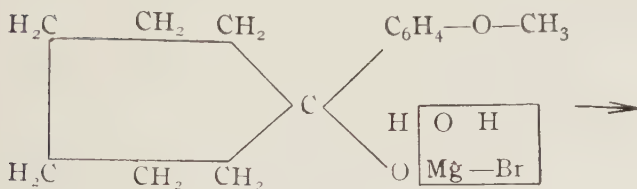
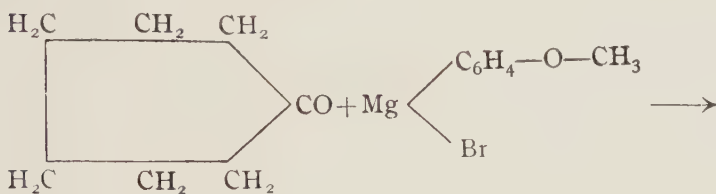
qui se transforme en époxyde par oxydation perbenzoïque.

Par chauffage, cet époxyde donne une cétone et une aldéhyde :

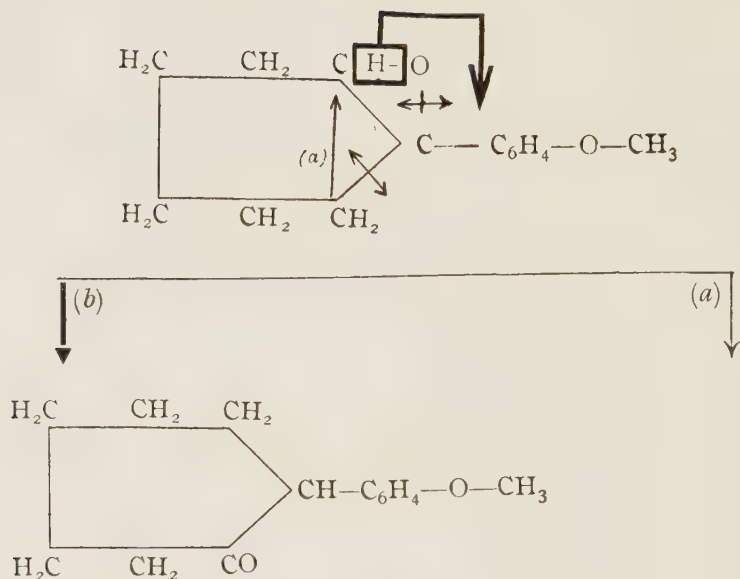


2° Anisylcycloheptène.

La cycloheptanone réagit sur $\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-Mg-Br}$ pour former une combinaison magnésienne qui, traitée par l'eau, donne l'anisylcycloheptanol :

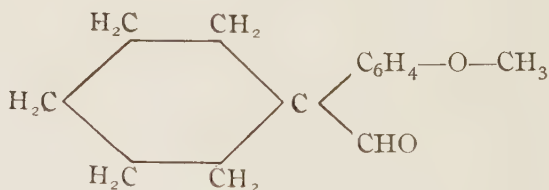


Par déshydratation sur O_3Al_2 à 280° sous le vide, cet alcool est transformé en anisylcycloheptène ($\text{Eb}_{14} : 170\text{-}175^\circ$). L'oxydation perbenzoïque conduit à l'époxyde qui, par chauffage, s'isomérise en un mélange d'anisylcycloheptanone et d'un peu d'anisylcyclohexylformaldéhyde :



Anisylcycloheptanone

F. 69° ; sem. F. 145°



Anisylcyclohexylformaldéhyde

sem. F. 219°

Dans les deux cas d'isomérisation des époxydes en C_7 , il y a formation d'arylcyclohexylformaldéhyde, mais il se produit en même temps une autre réaction, prépondérante lorsque le radical arylique est un anisyle. Il y a non plus régression de cycle, mais migration du reste arylique avec formation d'arylcycloheptanone.

De plus, les auteurs font remarquer, que pour une même réaction (isomérisation des époxydes), on peut passer, soit du

noyau cyclohexanique au noyau cycloheptanique quand la fonction époxyde est juxtanucléaire (cf. p. 40), soit inversement du noyau cycloheptanique au noyau cyclohexanique quand cette fonction est intermédiaire.

III. *Passage de C₆ à C₅.*

Afin d'avoir une meilleure vue d'ensemble des réactions étudiées pour la réalisation du passage de la série cyclohexanique à la série cyclopentanique, nous grouperons les différentes substances utilisées, d'après leurs fonctions chimiques. Nous pouvons ainsi rattacher à cinq groupes les composés employés par la plupart des chercheurs : les amino-cyclanols, les époxydes, les halohydrines, les α -chlorocyclohexanones et les cyclohexane-diols.

Plusieurs méthodes ont été employées pour traiter les époxydes : étherate de Br_2Mg , déshydratation catalytique et isomérisation par la chaleur. Les chlorhydrines sont, ou soumises à l'action de l'étherate de Br_2Mg , ou bien déshalogénées par un mélange hydroalcoolique à 90° , par le nitrate d'argent, par les organo-magnésiens.

Il y a lieu quelquefois de faire une comparaison intéressante entre le comportement des oxydes de cyclohexène et celui des chlorhydrines correspondantes ; c'est pourquoi, dans un certain nombre de cas, nous avons réuni les réactions comparées de ces deux fonctions chimiques.

Nous diviserons cette étude de la régression de C_6 en C_5 de la façon suivante :

1° Aminocyclanols.

2° Époxydes : a) déshydratation,

b) isomérisation.

3° Halohydrines : déshalogénéation.

4° Réactions comparées des époxydes et des halohydrines :

a) Action de l'éthérate de Br_2Mg .

b) Isomérisation des époxydes et déshalogénéation des chlorhydrines.

5° α -chlorocyclohexanones.

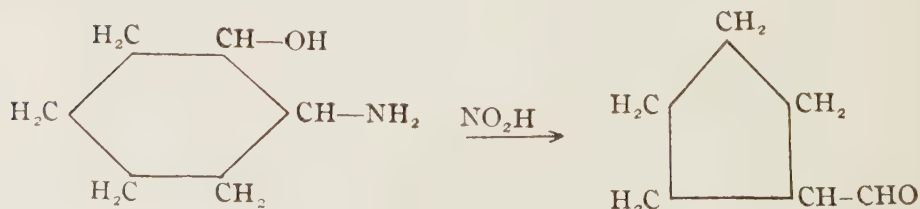
6° Cyclohexanediols-1-2.

1° *Aminocyclanols.*

MM. Godchot et Mousseron (78) observent le passage d'un cycle à l'autre par désamination des amino-cyclanols sous l'action de l'acide nitreux à 0°.

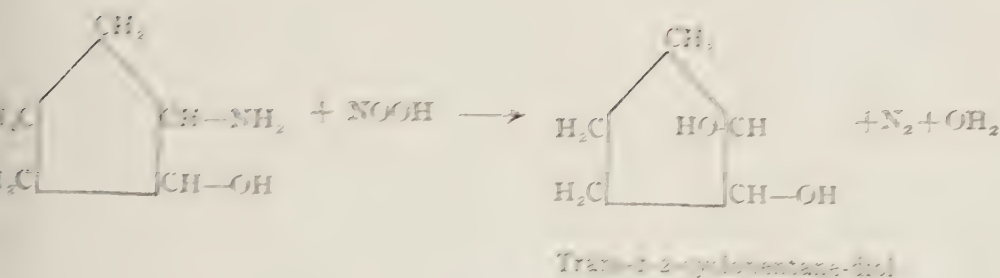
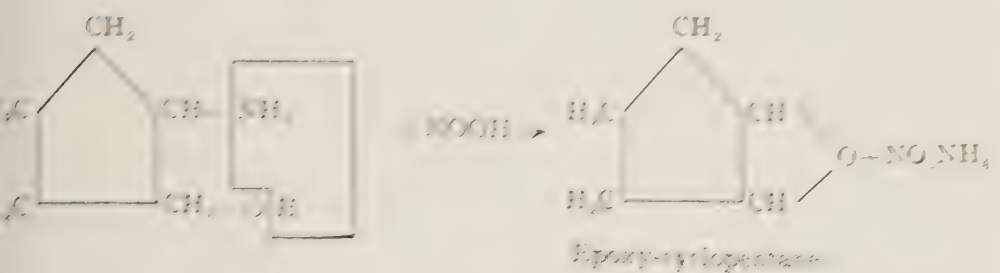
Le 2-aminocyclohexanol-1, utilisé sous forme de tartrate ou d'oxalate acide, est traité par le nitrite de sodium à 0°. Il y a formation d'aldéhyde cyclopentanique qui donne une semicarbazone fusible à 123-124° et conduit à l'acide glutarique par oxydation.

Les auteurs supposent que l'élimination de l'ammoniac se fait par l'emprunt de l'hydrogène oxydrique du groupement CHOH . C'est d'ailleurs la forme de désamination envisagée par M. Tiffeneau et Mlle Lévy (79) dans leurs recherches sur les phényl-amino-alcools :



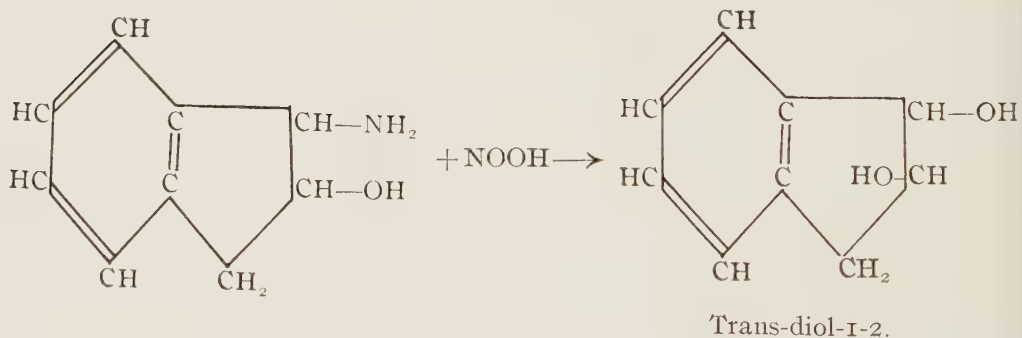
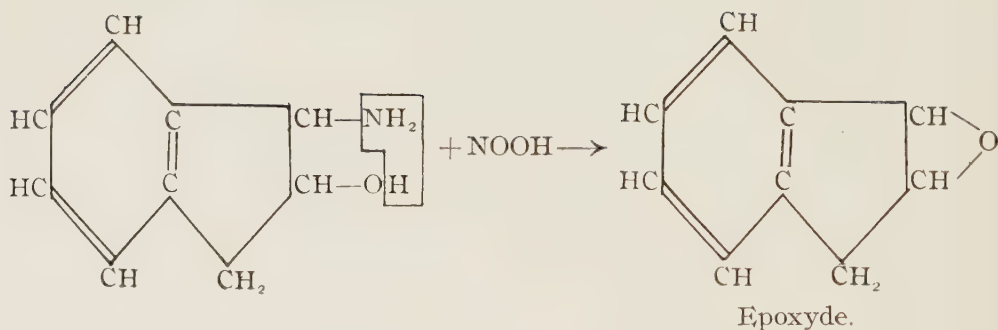
Lors de l'étude du passage de C_7 à C_6 nous avons vu que dans les mêmes conditions, l'aminocycloheptanol conduit à l'aldéhyde cyclohexanique.

Il faut cependant remarquer que l'aminocyclopentanol n'a pas réagi de la même façon. Avec ces aminocycloalcools, il n'y a pas formation d'aldéhyde, mais un dégagement régulier d'azote qui correspond aux deux tiers de la quantité nécessaire à l'obtention du 1,2-cyclopentanediol qui se forme en même temps que l'oxyde du cyclopentène :



Cet alcool est bien celui que nous venons de nommer, car sa phényluréthane est fusible à 211-212°, tout comme celle du trans-cyclopentanediol que M. Godchot et Taboury (80) avaient obtenu par une autre méthode.

De même, l'amino-1-oxy-2-hydrindène conduit à l'époxyde correspondant avec une petite quantité de trans-diol :



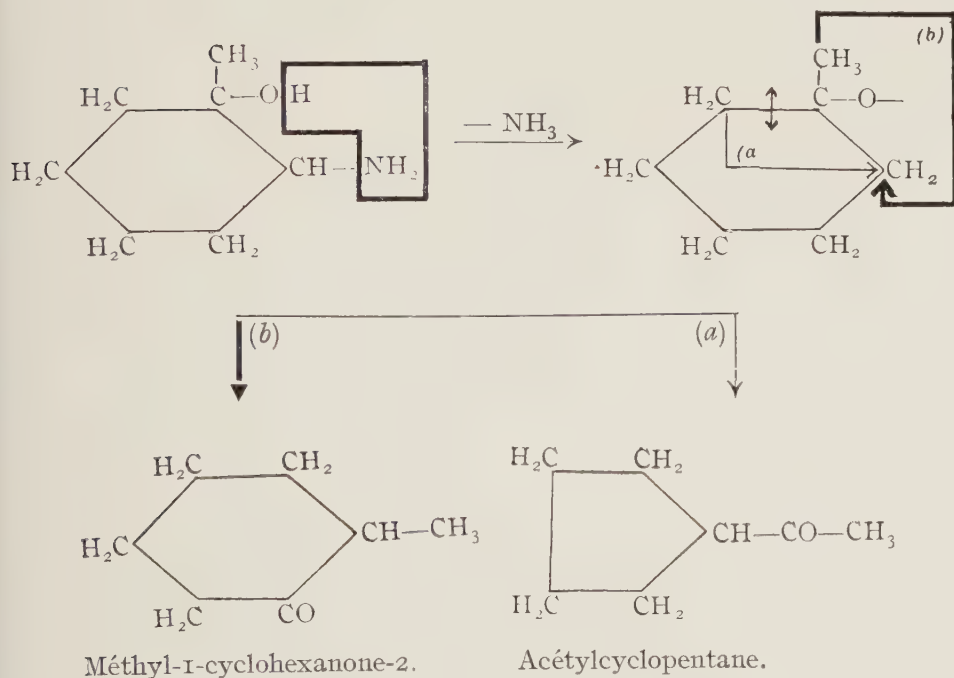
Ces faits sont en accord avec la grande stabilité du cycle en C_5 et semblent apporter une nouvelle preuve de la configuration trans déjà entrevue du 2-aminocyclopentanol-1 (81).

Wilson et Read (82) ne chauffent pas l'oxyde de cyclohexanone comme l'avaient fait MM. Godchot et Mousseron (83) pour préparer l'amino-2-cyclohexanol, mais agitent le chloro-2-cyclohexanol-1 (obtenu par l'action de l'acide hypochloreux sur le

cyclohexène) avec un excès d'ammoniaque concentrée suivant le procédé indiqué par *Organic Syntheses* (Coll., vol. I, 1932, 15). La désamination de cet amino-alcool donne des résultats comparables à ceux obtenus par MM. Godchot et Mousseron (78) ; les auteurs signalent cependant la formation d'un peu d'oxyde de cyclohexène.

MM. Mousseron et Souche (84) s'occupent de la désamination du méthyl-1-amino-2-cyclohexanol-1.

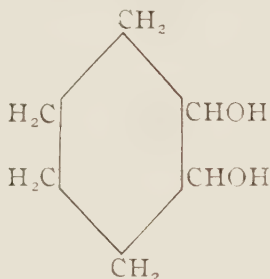
Cet amino-alcool soumis à l'action du nitrite de sodium en milieu oxalique, donne un mélange d'acétylecyclopentane (sem. 145-146°) et d'une petite quantité (2 %) de méthyl-1-cyclohexanone-2 (sem. F. 188-189°).



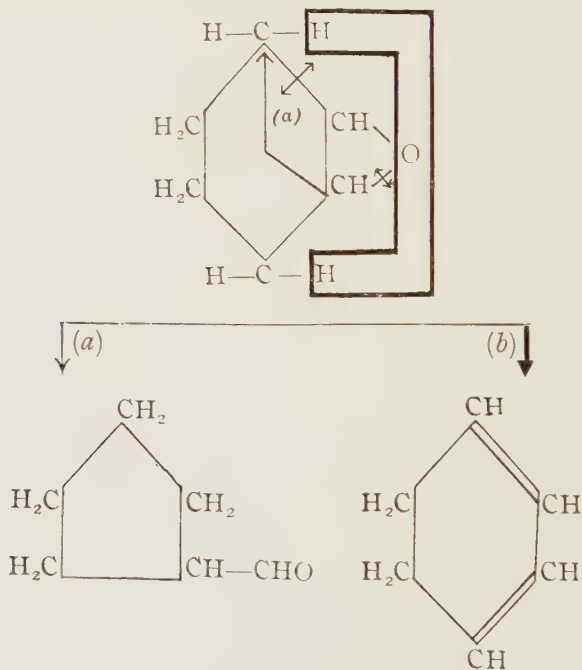
2° Epoxydes.

a) Déshydratation.

Bedos et Ruyer (85) démontrent que l'oxyde de cyclohexène, dérivé théorique de la déshydratation du cyclohexanediol-1-2 :



se déshydrate à son tour (sous l'influence de la thorine à 330° ou de l'anhydride phtalique) en cyclohexadiène-1-3 et fournit de plus l'aldéhyde cyclopentanique par isomérisation de l'époxyde avec raccourcissement du cycle en C₅ :



Aldéhyde cyclopentanique
ou cyclopentyl-
formaldéhyde.

Dihydrobenzène ou
cyclohexadiène-1-3.

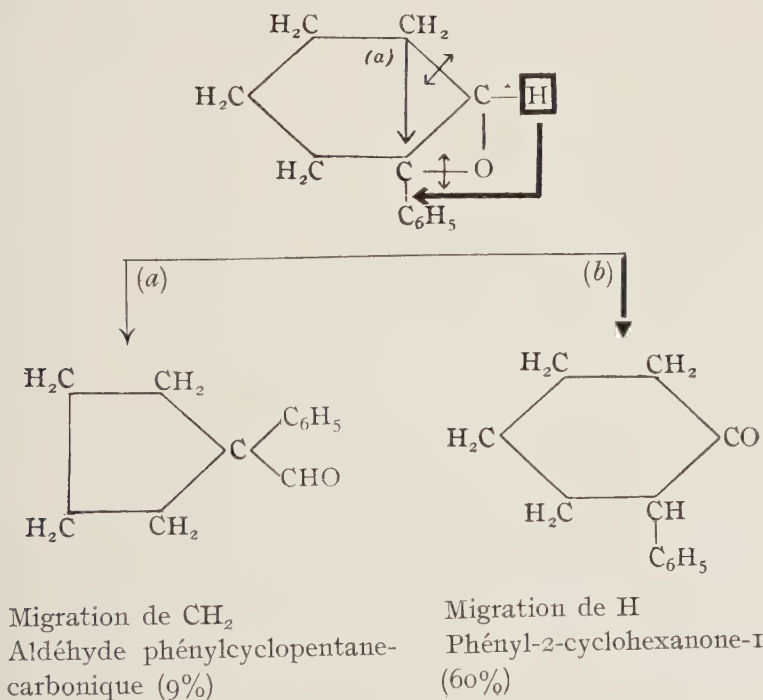
Les autres agents de déshydratation tels que l'acide oxalique anhydre, le bisulfate de potassium, l'acide sulfurique et l'anhydride phosphorique ne fournissent que de petites quantités d'aldéhyde.

Les auteurs ont donc mis à notre portée une méthode très pratique de préparation de l'aldéhyde cyclopentanique, car en faisant varier soit le débit de l'oxyde, soit la rétrogradation des vapeurs, on oriente la réaction dans le sens de la formation du dihydrobenzène avec un rendement de 50 %, ou de l'aldéhyde avec un rendement maximum de 40 %.

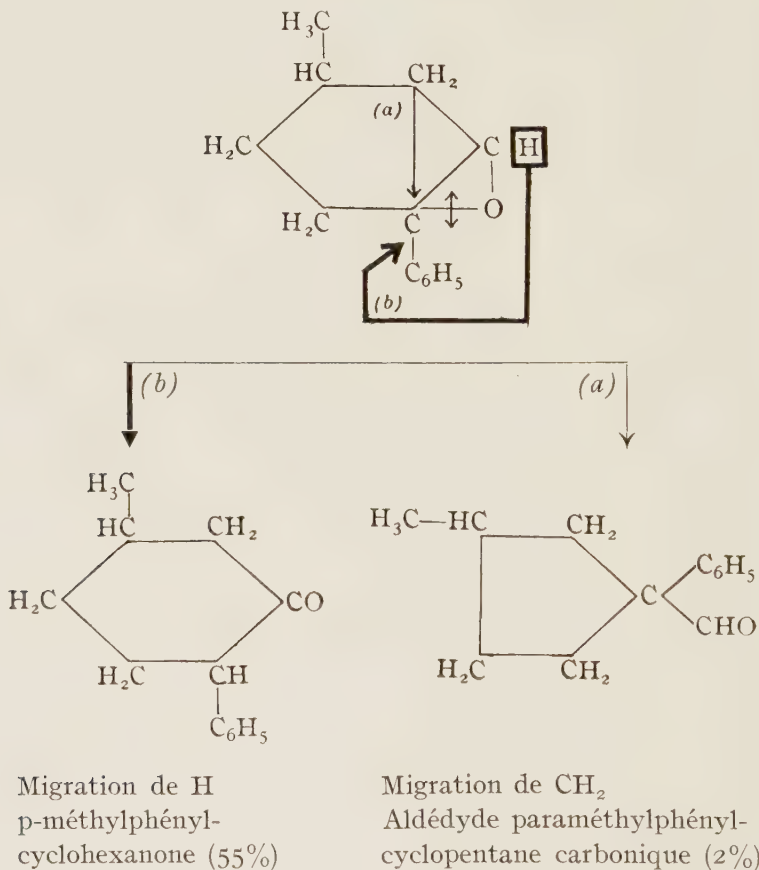
b) Isomérisation.

En 1931, Mlle Jeanne Lévy et Sfiras (86) font des travaux sur l'isomérisation par la chaleur de deux oxydes cyclaniques : l'oxyde de phénylcyclohexène et son homologue méthylé en para.

1. Oxyde de phénylcyclohexène.



2. Oxyde de paraméthylphénylcyclohexène.

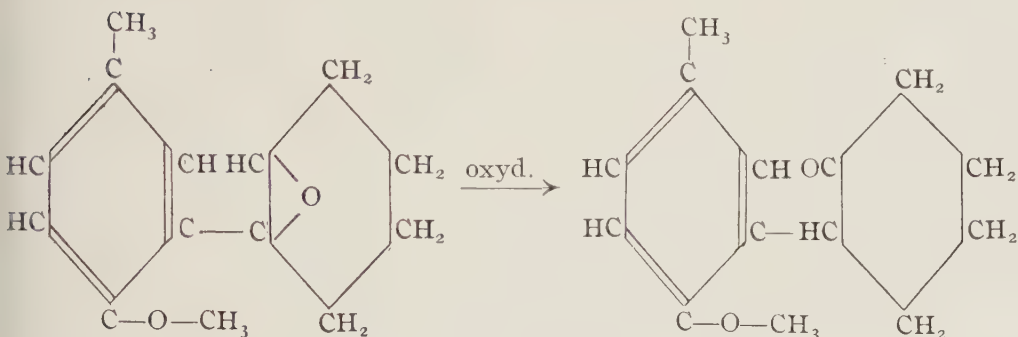


En examinant ces résultats, on voit que la réaction qui comporte une migration de H sans régression de cycle l'emporte de beaucoup sur celle qui détermine le passage du cycle en C_5 au cycle en C_6 , par migration du groupement méthylénique sur le carbone voisin de la fonction cétonique.

Les aptitudes migratrices du groupe CH_2 sont plus faibles lorsque la chaîne dont il fait partie est substituée par un radical phényle que lorsqu'elle n'est pas substituée.

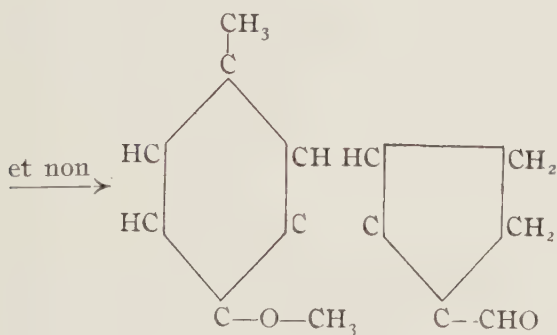
Comme le font remarquer les auteurs, « la substitution par un méthyle en para diminue le rendement en aldéhyde (2 % au lieu de 9 %) et influence donc dans un sens défavorable les aptitudes migratrices du chaînon terminal de cette chaîne ».

Sherwood, Short et Woodstock (87) démontrent qu'avec le groupement « méthoxy », il n'y a pas régression de cycle :



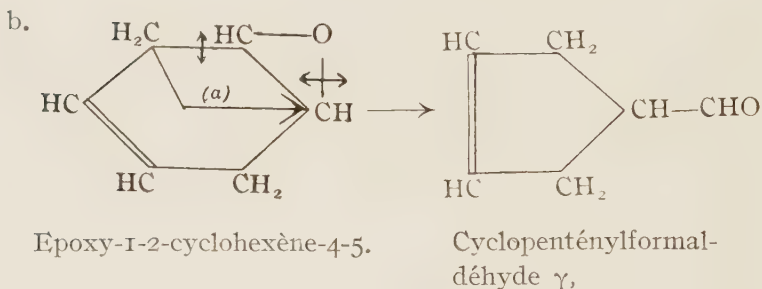
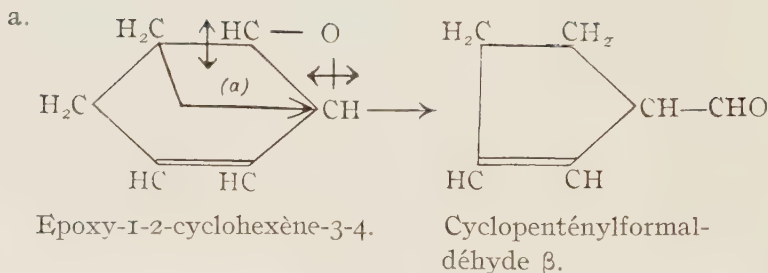
Oxyde de 1-(4'-méthoxytolyl)- Δ' -cyclohexène,

2-(4'-méthoxytolyl)cyclohexanone.



Aldéhyde-méthoxytolylcyclopentanique.

M. Tiffeneau et Mlle Tchoubar (88) font l'isomérisation catalytique des époxy-1-2-cyclohexène-3-4 et 4-5 pour obtenir les cyclopenténylformaldéhydes β et γ :



3° Halohydrines : Déshalogénation.

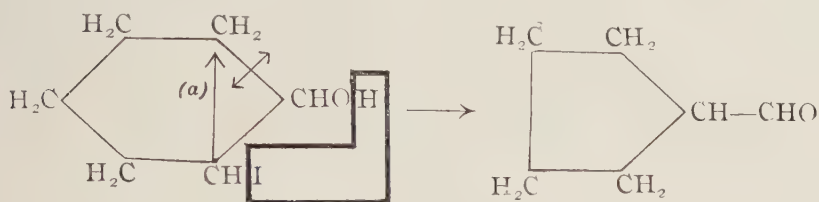
En 1914, M. Tiffeneau (89) étudie l'action du nitrate d'argent sur les α -iodhydrines de diverses séries et constate qu'à côté de la réaction normale (formation d'ester nitrique et de IAg), on observe constamment une réaction secondaire qui devient parfois prépondérante. Il y a élimination de IH et formation de IAg ou mieux IAg-NO₃Ag avec mise en liberté de NO₃H ; cette réaction peut être accompagnée dans certains cas, de transposition moléculaire par rupture de liaisons carbonées. Dans tous les cas, il y a formation d'aldéhydes ou de cétones dont l'oxygène fonctionnel est à l'endroit même où se trouvait l'oxyhydrile alcoolique de l'iodhydrine.

En série *aliphatique*, de Rességuier (90) effectuant des recherches sous la direction de l'auteur, prouve qu'il n'y a jamais transposition moléculaire, mais simple migration d'hydrogène pour les α -iodhydrines.

En série *cyclanique*, M. Tiffeneau s'intéresse au noyau en C₆ et observe que si l'iode n'est pas fixé sur un carbone tertiaire,

il y a ouverture de la chaîne cyclique et formation d'un dérivé du cyclopentane.

Le 2-iodocyclohexanol-1 conduit à l'aldéhyde cyclopentanique :

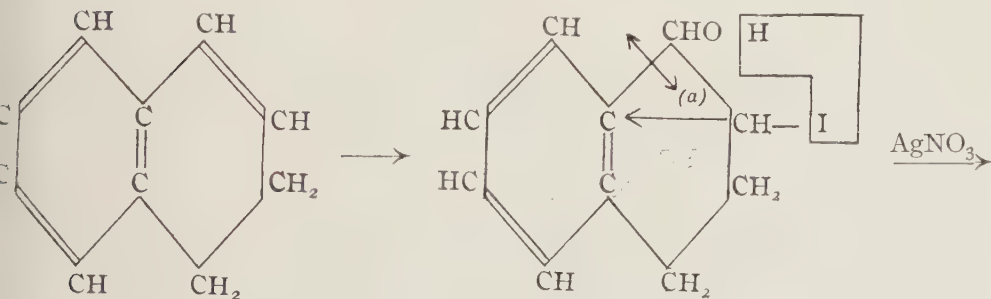


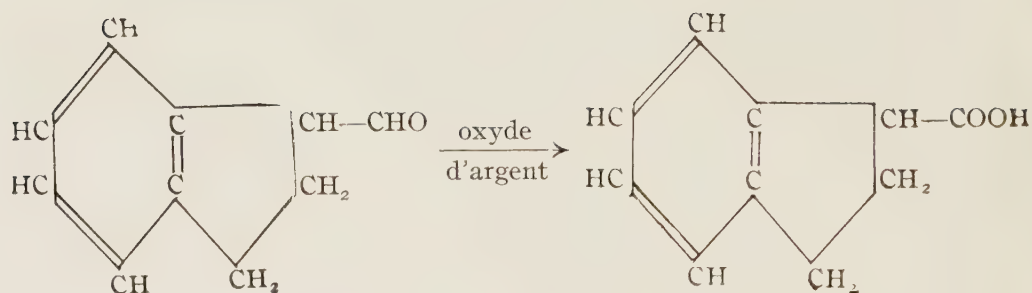
Par suite de l'élimination de IH , il y a ouverture de la chaîne cyclique, puis fermeture sur un nouvel atome de carbone. L'auteur explique cette rupture du cycle par une résistance particulière des H les empêchant de migrer sur le C devenu éthyldénique. Ce carbone ne peut alors se saturer que par une transposition caractéristique de la série cyclanique.

En 1920, M. Tiffeneau et Orekoff (91) essaient d'effectuer la même transposition sur les iodhydrines du dihydronaphtalène et de l'indène.

1. Dihydronaphtalène.

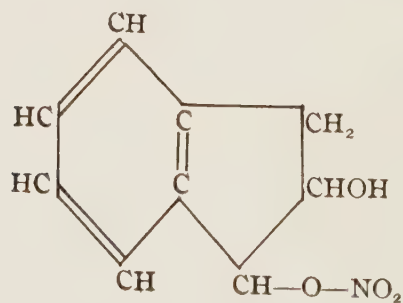
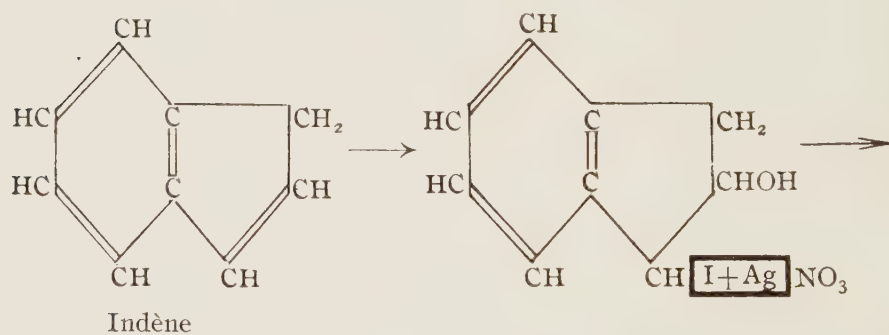
Par action de NO_3Ag sur l'iodhydrine du 1-2-dihydronaphtalène, il y a passage du cycle naphthalénique hexagonal au cycle indénique pentagonal par formation d'aldéhyde α -hydrindène-carbonique.





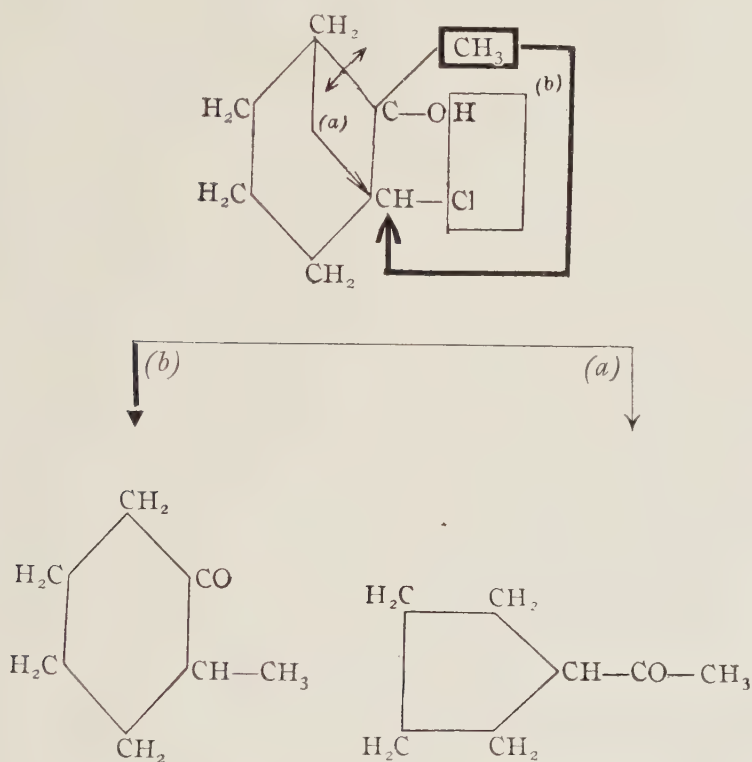
2. Indène.

Par réaction sur l'iodhydrique de l'indène, le nitrate d'argent ne donne aucun produit aldéhydique ou cétonique ; il y a tout simplement formation d'un ester nitrique.



Ether nitrique du glycol hydrindénique.

MM. Mousseron et Souche s'occupent du méthyl-1-chloro-2-cyclohexanol-1(84). Cette chlorhydrine fournit, par arrachement de ClH et migration de CH_3 , la méthyl-2-cyclohexanone-1 et 2 % de méthylcyclopentylcétone :

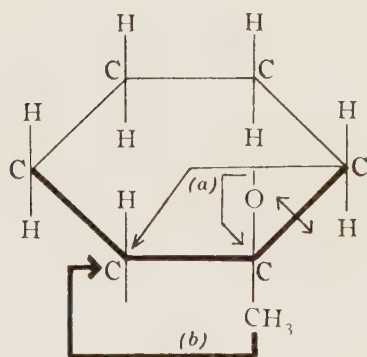


La migration de CH_3 est démontrée par la formation de la diméthyl-2-4-cyclohexanone-1 à partir du diméthyl-1-4-cyclohexanol-1.

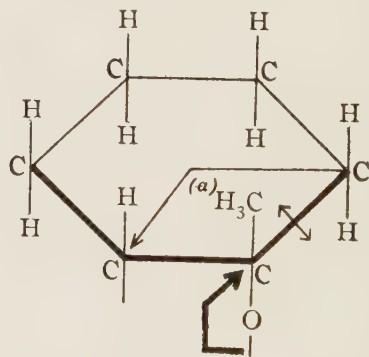
M. Tiffeneau et Mlle Tchoubar (92) prouvent que pour les chlorhydrines de la série cyclohexanique, les aptitudes migratrices respectives du méthyle et du chaînon CH_2 sont influencées par leur position dans l'espace.

La déshydratation des α -glycols, la désahlogénéation de leurs halohydrines et l'isomérisation de leurs époxydes conduisent la plupart du temps à un seul produit de transposition, mais donnent parfois deux produits transposés, parce que les aptitudes migratrices de ces radicaux ne sont pas assez différentes pour déterminer une migration à l'exclusion de l'autre. L'expérience nous apprend que les réactifs employés et la température de réaction influent aussi bien que les radicaux sur les aptitudes migratrices. De plus, il faut tenir compte de la position relative des radicaux migrateurs dans l'espace pour les dérivés cis et trans de la série cyclanique.

Comme le montre le schéma suivant, il est facile d'imaginer que dans l'un des cas (cis ou trans), la position soit favorable à la migration d'un des radicaux et défavorable à l'autre :



Migration simultanée de CH_2 et de CH_3 ; prépondérance de cette dernière.



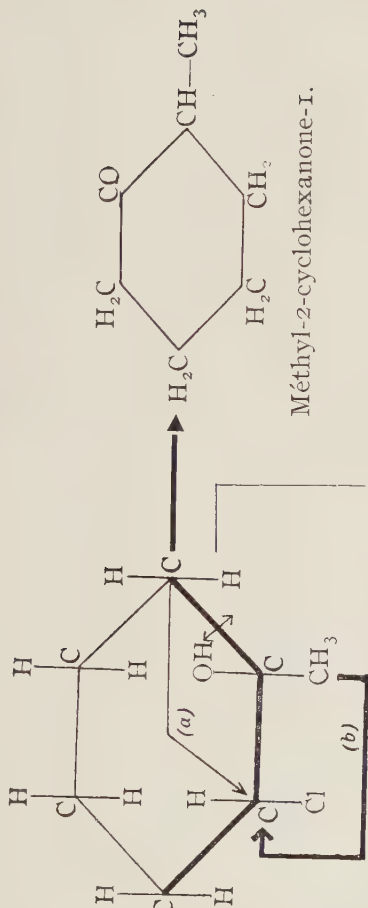
Migration exclusive de CH_2 ; CH_3 placé au-dessus du plan ne peut émigrer.

Les auteurs s'occupent de la désahlogénéation de trois paires de chlorhydrines cis et trans réunies dans le tableau ci-dessous :

Ia. $\text{CH}_3\text{—Mg—I} +$



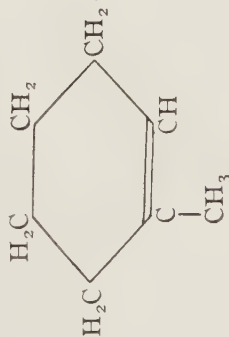
Chloro-2-cyclohexanone-I.



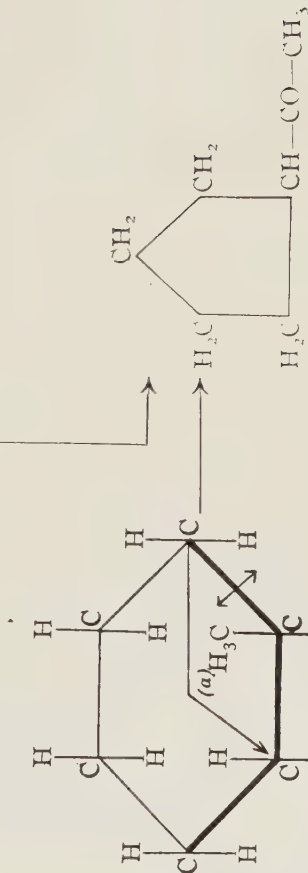
Méthyl-2-cyclohexanone-I.

Eb₁₄: 75-76°

Ib. $(\text{ClOH}) +$

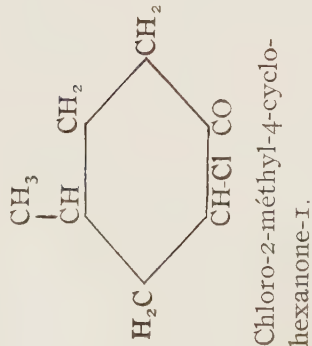


Méthylcyclohexène.

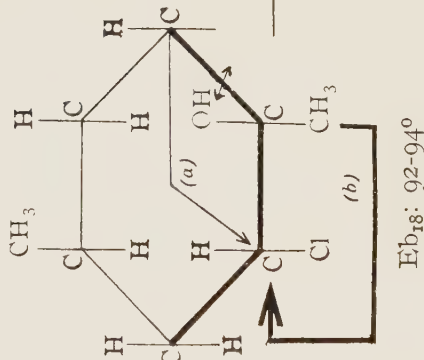


Acétyl-cyclopentane.

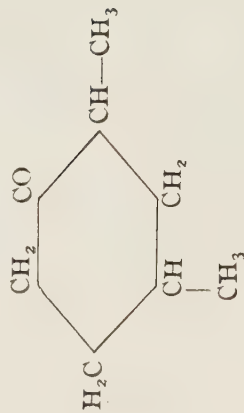
Réactions
IIa. $\text{CH}_3\text{Mg—I} +$



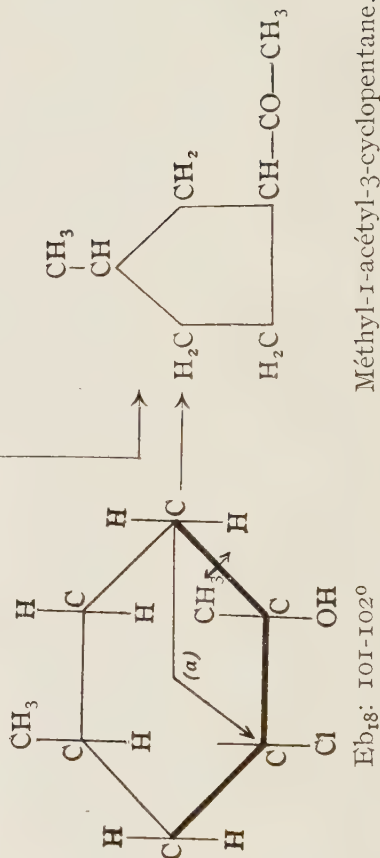
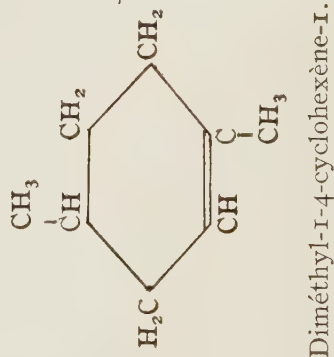
Chlorhydrines



Produits de déshalogénéation



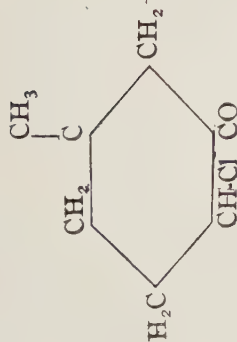
IIb. $(\text{ClOH}) +$



Méthyl-1-acétyl-3-cyclopentane.

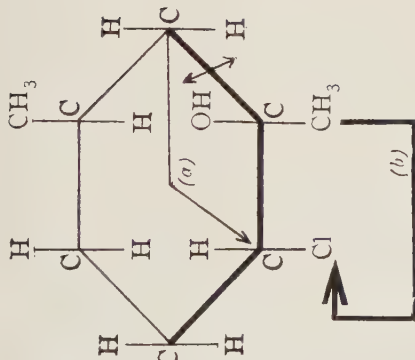
Réactions

IIIa. $\text{CH}_3\text{—Mg—I} +$



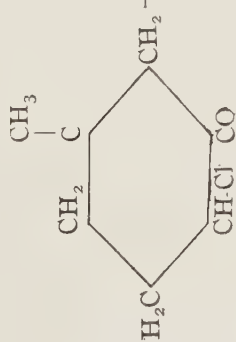
Chloro-2-méthyl-5-cyclohexanone-I liquide.

Chlorhydrines

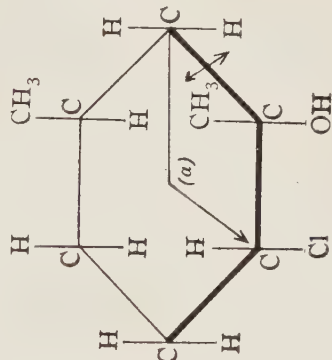


Eb₁₅: 88-90°

IIIb. $\text{CH}_3\text{—Mg—I} +$

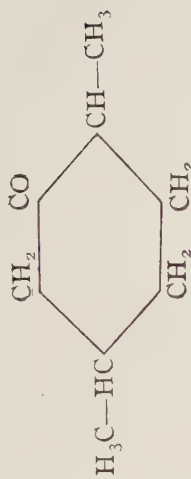


Chloro-2-méthyl-5-cyclohexanone-I cristallisée.

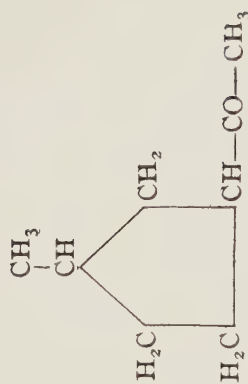


Eb₁₄: 83-84°

Produits de déshalogénation



Diméthyl-2-5-cyclohexanone-I.



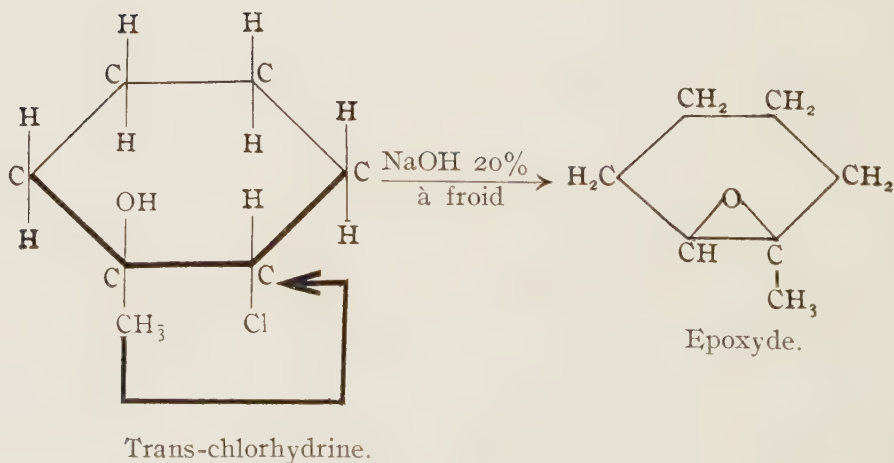
Méthyl-1-acétyl-3-cyclopentane.

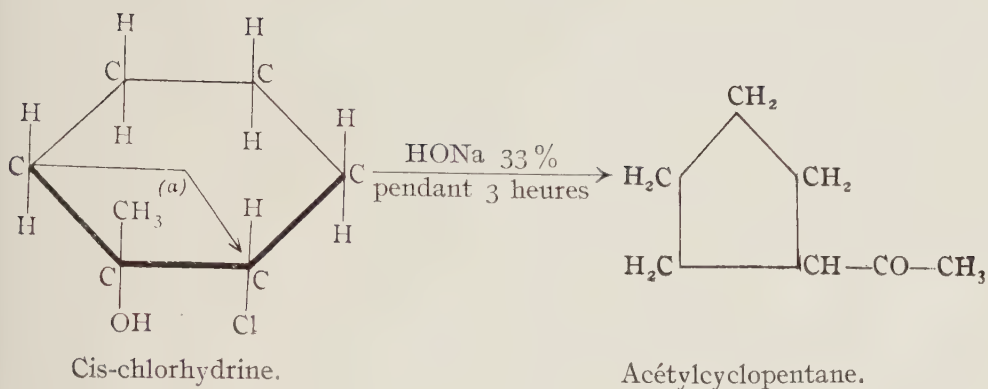
A l'examen de ce tableau, nous voyons que les trois chlorhydrines *Ib*, *IIb* et *IIIb*, ne donnent qu'un seul produit résultant d'une régression de cycle (transposition semi-pinacolique), tandis que les trois autres : *Ia*, *IIa* et *IIIa* fournissent un mélange de deux cétones transposées dans lequel il y a prépondérance de la cétone qui n'a pas subi de changement de cycle (migration prépondérante de CH_3).

La migration du méthyle dans les chlorhydrines *b* se trouve certainement empêchée par la position défavorable de ce radical.

La position dans l'espace du radical méthyle et du chaînon CH_2 ont donc une influence sur leurs aptitudes migratrices.

Bartlett et Rosenwald (93) obtiennent des résultats analogues : la chlorhydrine du trans-méthylcyclohexanediol-1-2 traitée à froid par HONa à 20 % conduit à l'époxyde correspondant, tandis que l'isomère cis chauffé avec de la soude à 33 % fournit une cétone transposée : l'acétylecyclopentane.



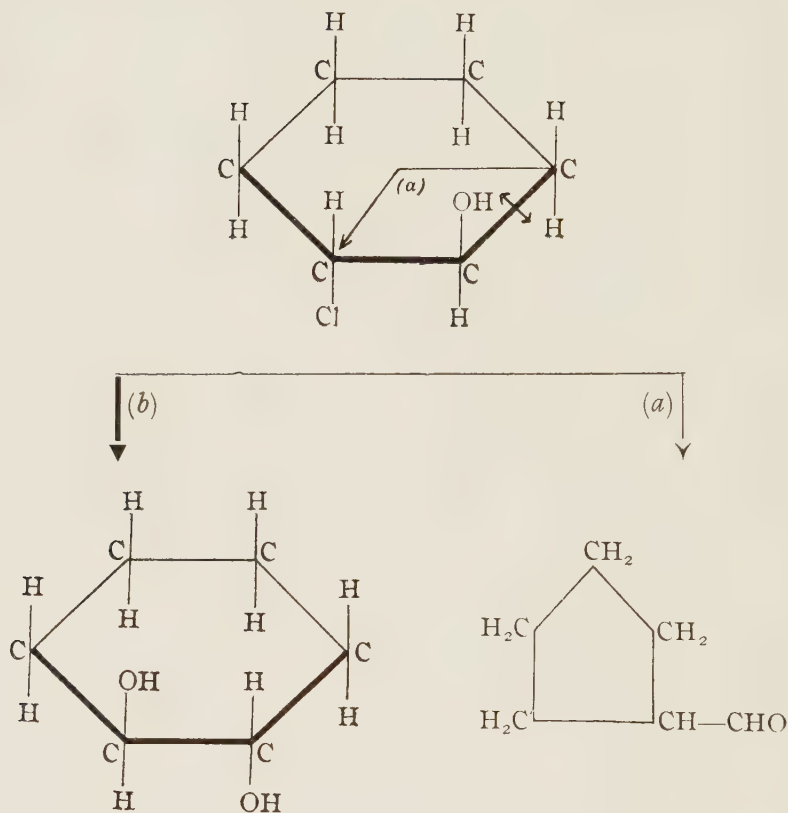


MM. Godchot, Mousseron et Granger (94) font agir à 90° un mélange hydroalcoolique afin de déshalogéner certaines chlorhydrines cyclohexaniques cis et trans.

1° Chlorocyclohexanols-1-2.

La cyclohexanone réagit sous l'action de ClOH en donnant un mélange de deux chlorhydrines : l'une, *trans*, solide (95), l'autre, *cis*, déjà préparée par Bartlett (96) grâce à la réduction de la chlorocyclohexanone par les organomagnésiens.

a) Le chloro-2-cyclohexanol-1 *trans* (F. 29° ; Eb₁₅ : 87°) subit une transformation partielle en *trans*-cyclohexanediol-1-2 et en aldéhyde cyclopentanique (sem. F. 123-124°) :

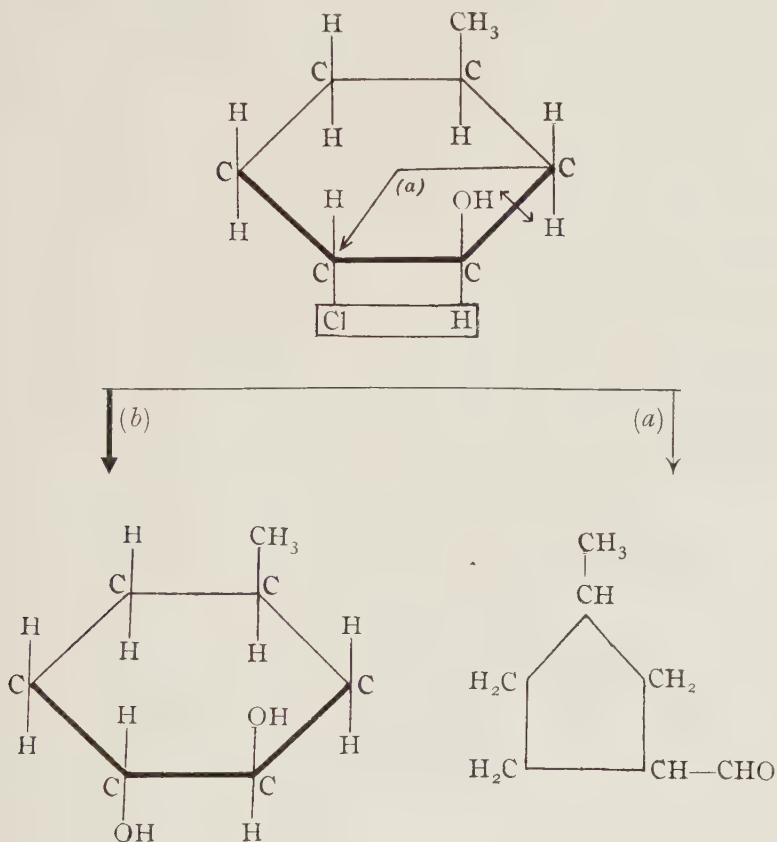


b) Le chloro-2-cyclohexanol-1 cis (Eb₁₅ : 76°) reste inaltéré.

2° Méthyl-1-chloro-4-cyclohexanol-3.

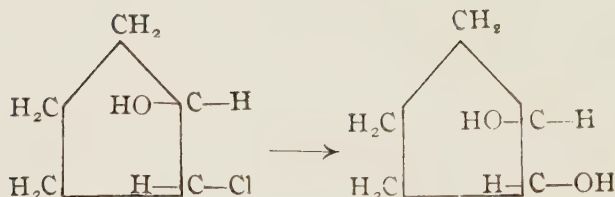
Le 1-méthyl- Δ_3 -cyclohexène subit l'action de l'acide hypochloreux pour conduire à un mélange de quatre chlorhydrines isomères dont deux déjà entrevues par M. Godchot et Bedos (97) sont isolées par distillation : l'une *cis* Eb₁₆ : 79°, l'autre, *trans*, Eb₁₆ : 101-102°.

a) Le trans-méthyl-1-chloro-4-cyclohexanol-3 se transforme en aldéhyde-3-méthyl-1-cyclopentanique (sem. F. 135-136°) et en trans méthyl-1-cyclohexanediol-3-4 (F. 63°) :



b) Le cis-méthyl-1-chloro-4-cyclohexanol-3 n'est pas altéré.

Les auteurs font remarquer que le chloro-2-cyclopentanol-1 trans, se transforme rapidement et intégralement en trans-cyclopentanediol-1-2, tandis que le cis isolé par eux ne subit aucune modification :

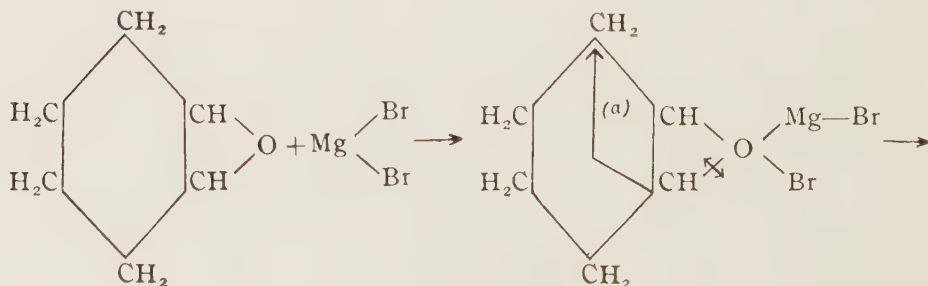


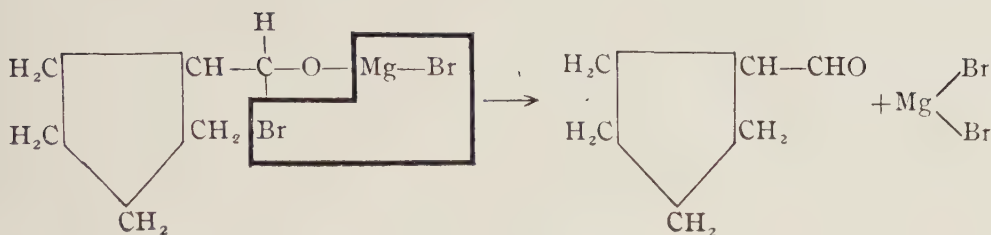
Ces faits confirment la stabilité du cycle en C_5 et le rôle de la constitution spatiale dans les réactions de la série cyclanique.

4° Réactions comparées des époxydes et des halohydrines.

a) Action de l'éthérate de Br_2Mg .

M. Bedos (98) trouve que le passage du cycle en C_6 au cycle en C_5 se réalise très facilement par l'action de l'éthérate de bromure de magnésium sur une solution d'époxycyclohexane. Deux molécules d'éthérate de Br_2Mg agissent sur une molécule de cyclohexène pour donner de l'aldéhyde cyclopentanique avec un rendement de 34 % du rendement théorique. M. Godchot (99) admet avec l'auteur qu'il se forme une combinaison de l'éthérate de Br_2Mg et de l'époxyde, du type oxonium, comme dans les réactions avec les organo-magnésiens, et que celui-ci perd son éther de constitution pour se transposer en donnant un complexe d'aldéhyde et de Br_2Mg :

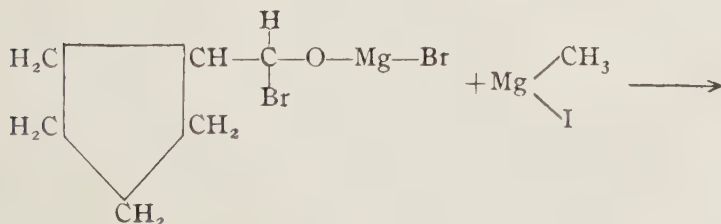


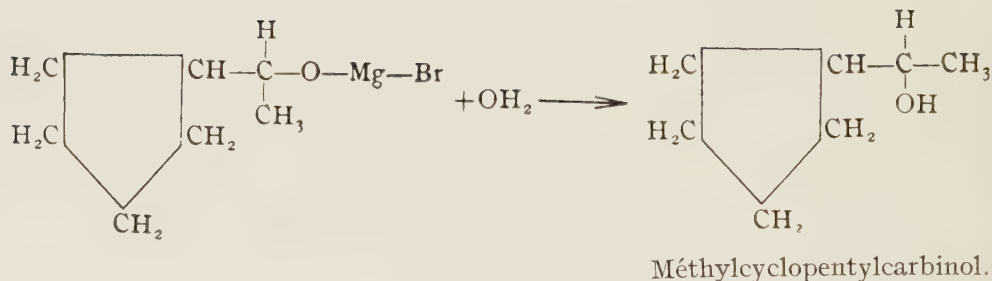


Clemo et Ormston (100) confirment ces résultats. La chlorhydrine du cyclohexanediol-1-2, traitée dans les mêmes conditions que l'époxycyclohexane, ne donne que des traces d'aldéhyde cyclopentanique (moins de 1 %) et l'on récupère 80-85 % de la chlorhydrine inaltérée : ce fait doit provenir de la non-formation de l'alcoolate magnésien ; mais, si après avoir eu soin de former d'abord l'alcoolate magnésien -O-Mg-Br, sous l'influence du bromure d'éthylmagnésium, on poursuit la réaction en faisant agir l'éthérate de Br_2Mg sur le complexe ainsi formé, l'aldéhyde cyclopentanique s'obtient rapidement avec un rendement d'environ 40-45 % si l'on a agi à chaud, plus lentement et avec un rendement de 18-20 % à froid.

Ces faits démontrent que l'isomérisation est due à la fois, à l'action de la chaleur et à l'action du réactif.

De plus, le complexe magnésien obtenu en partant de la chlorhydrine ou de l'époxyde réagit à froid sur les organo-magnésiens aussi énergiquement que l'aldéhyde libre pour former un alcool secondaire. C'est ainsi que ce complexe donne le méthylcyclopentylcarbinol quand il est traité par l'iodure de méthylmagnésium :



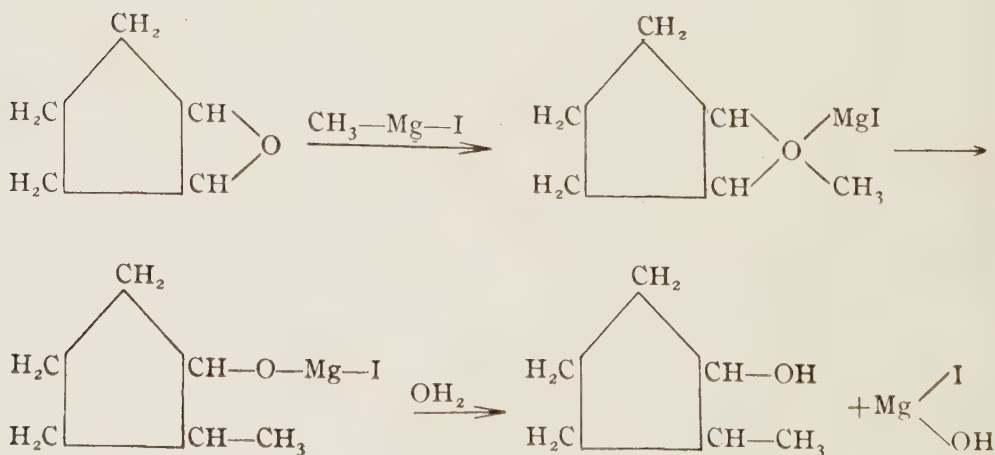


L'ensemble de ces faits démontre bien que dans la réaction des organomagnésiens sur le passage du cycle en C_6 au cycle en C_5 , il y a formation transitoire de l'aldéhyde cyclopentanique.

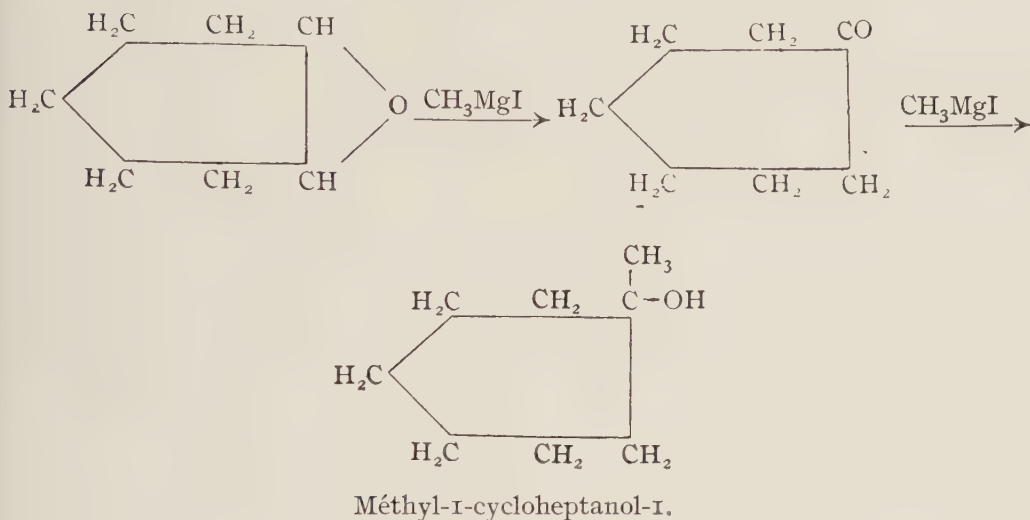
Le mode de préparation de cette aldéhyde donné par M. Bedos est actuellement le seul qui soit vraiment pratique.

MM. Godchot et Bedos nous montrent cependant que les organomagnésiens agissent de façon différente sur l'époxycyclopentane (101) et sur l'époxycycloheptane (102).

L'oxyde de *cyclopentène* réagit sur un excès de $\text{CH}_3\text{-Mg-I}$. En traitant par l'eau acidulée après avoir chassé l'éther, il y a libération d'un alcool secondaire : o-méthylcyclopentanol cis avec un bon rendement :



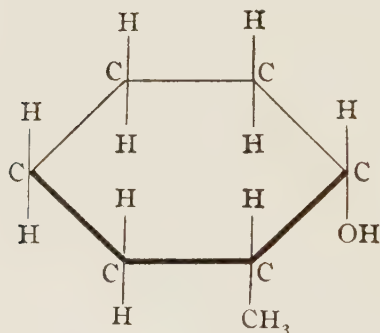
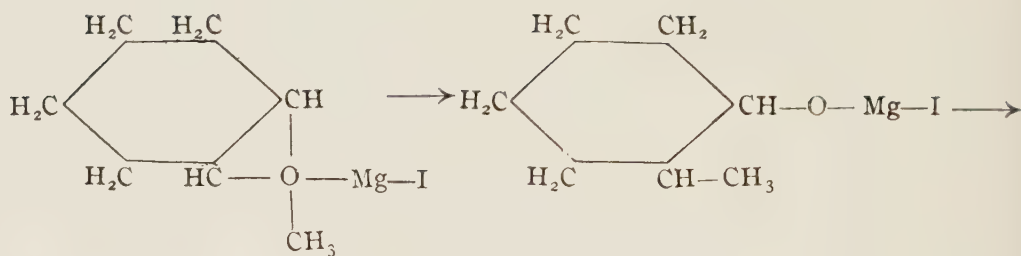
Au contraire, l'oxyde de *cycloheptène* s'isomérise sous l'action de $\text{CH}_3\text{-Mg-I}$ pour donner la cycloheptanone de façon transitoire. Cette cétone réagit à son tour pour former un alcool tertiaire : le méthyl-1-cycloheptanol-1 :



b) Isomérisation des époxydes et déshalogénéation des chlorhydrines.

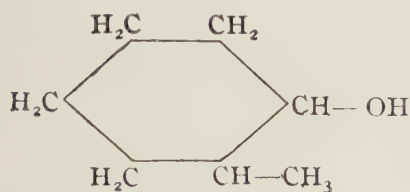
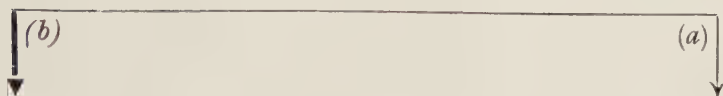
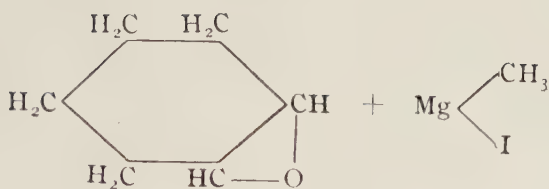
MM. Godchot et Bedos (103) préparent le cyclohexène découvert par Brunel (104). Par action de l'iode et de OHg il y a formation du chloro-2-cyclohexanol-1. Cette chlorhydrine soumise à l'oxydation perbenzoïque selon la méthode de Prileschajew (105) conduit à l'époxycyclohexane (oxyde du cyclohexène).

Non avertis d'une transposition moléculaire possible, les auteurs traitent l'époxycyclohexane ou sa chlorhydrine correspondante par $\text{CH}_3\text{-Mg-I}$ et croient obtenir un cis-méthyl-2-cyclohexanol-1 différent de la forme trans déjà connue :

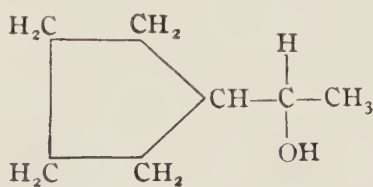


De plus, en 1926, Gough, Hunter et Kenneyon (106) annoncent la préparation d'un nouveau cis-méthyl-2-cyclohexanol-1. Contrairement à la théorie de Baeyer, il y aurait eu ainsi trois méthyl-2-cyclohexanols-1, un trans et deux cis.

En 1928, M. Godchot et Mlle Cauquil qui avaient réalisé le passage du cycle en C_7 au cycle en C_6 par isomérisation de l'oxyde du cycloheptène ou déshalogénation de la chlorhydrine correspondante, reprennent avec M. Bedos (107) l'étude de l'action de $\text{CH}_3\text{-Mg-I}$ sur l'oxyde et la chlorhydrine du cyclohexène. Ils constatent que le composé qu'ils avaient cru être un cis-méthyl-2-cyclohexanol-1 est en réalité un mélange de trans-méthyl-2-cyclohexanol-1 et de méthylcyclopentylcarbinol. Il y avait donc eu isomérisation partielle avec régression du cycle en C_6 au cycle en C_5 :

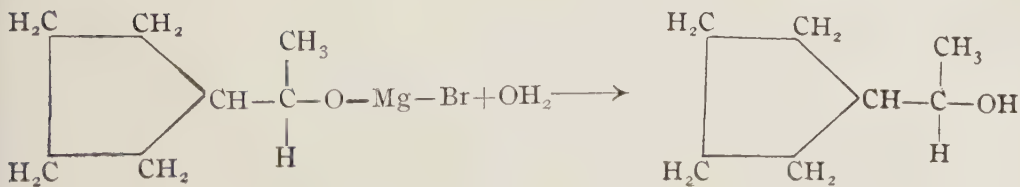
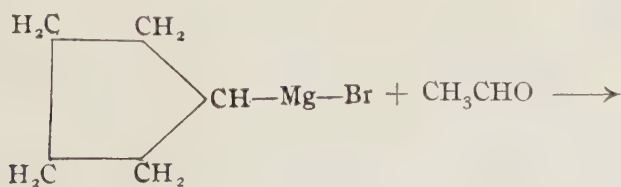


Méthyl-2-cyclohexanol-1.



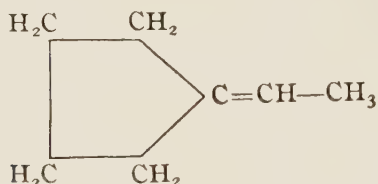
Méthylcyclopentylcarbinol.

Ce dernier alcool est identique à celui obtenu par action de $\text{C}_5\text{H}_9\text{-Mg-Br}$ sur l'aldéhyde acétique :



Ces deux alcools ont d'ailleurs les mêmes propriétés physiques et chimiques (Eb. 164-165°; phényluréthane, F. 71°; phthalate acide, F. 128°).

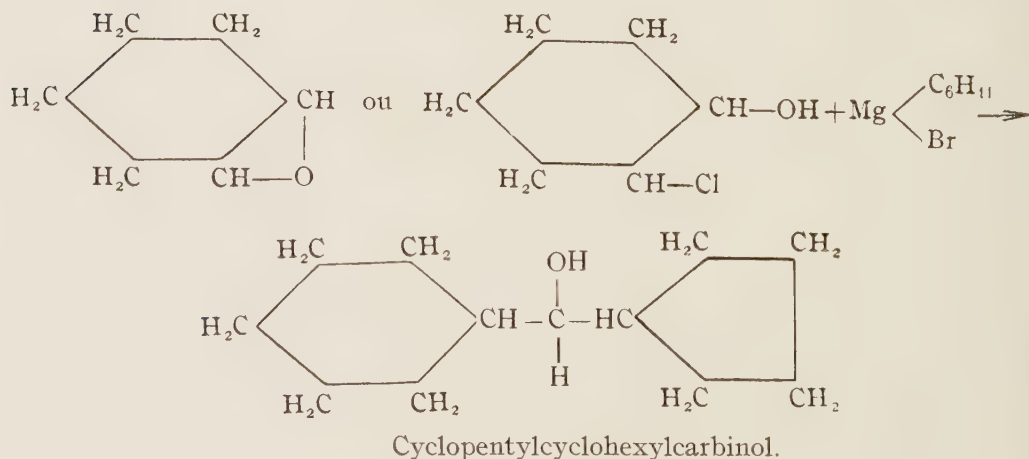
Il y aurait aussi de l'éthylidèncyclopentane



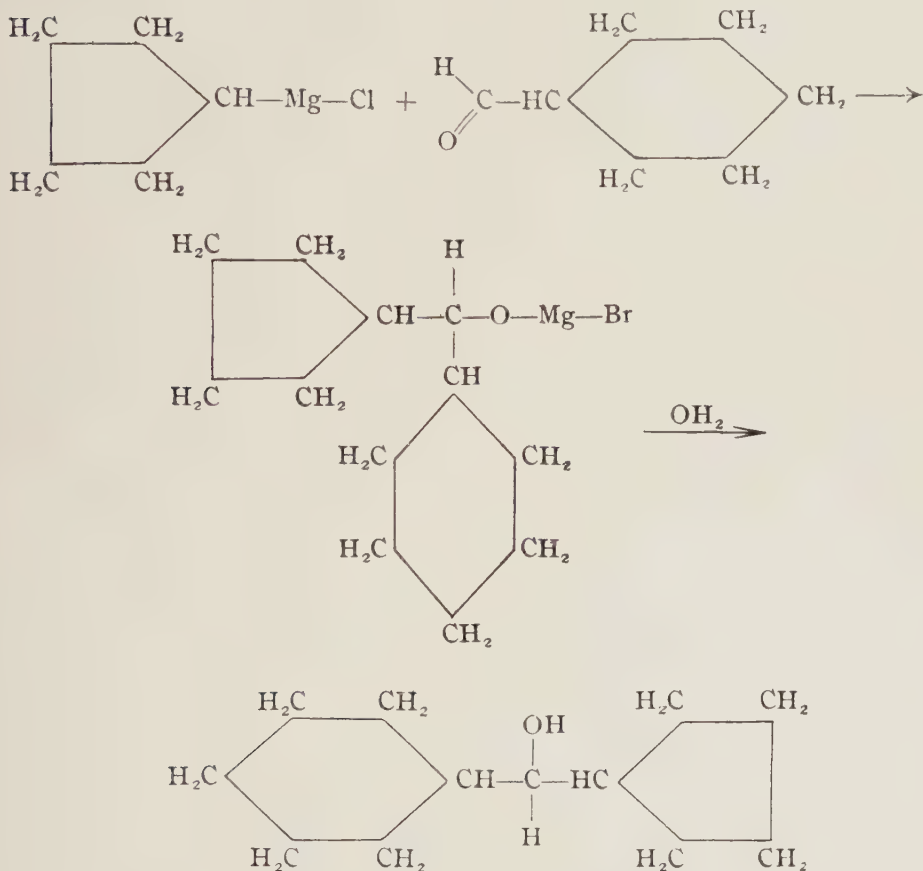
au côté du méthylcyclopentylcarbinol.

M. Godchot et Mlle Cauquil font remarquer que par action de $\text{CH}_3\text{-Mg-I}$ ou de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Mg-Br}$ sur le chloro-2-cycloheptanol-1, il y avait eu passage intégral du cycle en C_7 au cycle en C_6 , tandis que dans les réactions qui viennent d'être indiquées plus haut, la régression de C_6 à C_5 est partielle.

Guidés par les travaux de M. Godchot et de Mlle Cauquil (108), Vavon et Mitchovitch (109) démontrent que par action de $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-Mg-Br}$ sur l'oxyde de cyclohexène ou sur le chloro-2-cyclohexanol-1 on obtient non pas un o-cyclohexylcyclohexanol comme l'avait cru Bedos (98), mais le cyclopentylcyclohexylcarbinol :



Cet alcool secondaire a les mêmes propriétés (F. 34°, phényl-uréthane, F. 122° ; dinitrobenzoate, F. 102°) que celui résultant de l'action du chlorure de cyclopentylmagnésium sur l'aldéhyde hexahydrobenzoïque :



En 1932, M. Tiffeneau (110) poursuit ses études sur le passage de la série du cyclohexane à la série du cyclopentane et constate que les travaux de ce genre publiés par M. Godchot et Mlle Cauquil, Vavon et ses collaborateurs, se rattachent très certainement aux transpositions moléculaires qu'il a signalées en 1914 (111).

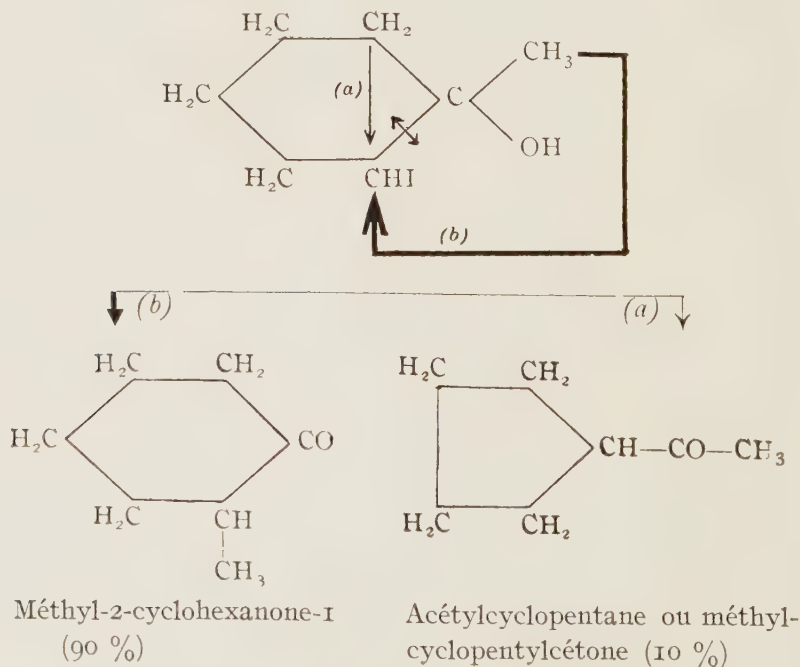
L'auteur expose le résultat de ses recherches à la fois dans l'isomérisation des oxydes d'éthylène et dans la déshalogénéation des iodhydrines pour certains dérivés ortho et para substitués du cyclohexane.

Il n'a pas été possible d'étudier les dérivés méta. En effet, le carbure obtenu en partant du méthyl-3-cyclohexanol-1 est en majeure partie le 1-3-méthylcyclohexène. L'aldéhyde obtenue en traitant l'iodhydrine dérivée de ce carbure n'est pas la 1-2-méthylcyclopentylformaldéhyde théoriquement possible, mais le dérivé 1-3 (sém. F. 136°).

I. Dérivés ortho.

1° Déshalogénéation du 1-méthyl-2-iodocyclohexanol-1.

Cette déshalogénéation qui se fait au moyen du nitrate d'argent, donne un mélange de deux cétones, dont l'une est formée par migration du méthyle sans changement de cycle et l'autre est due à la régression du cycle :



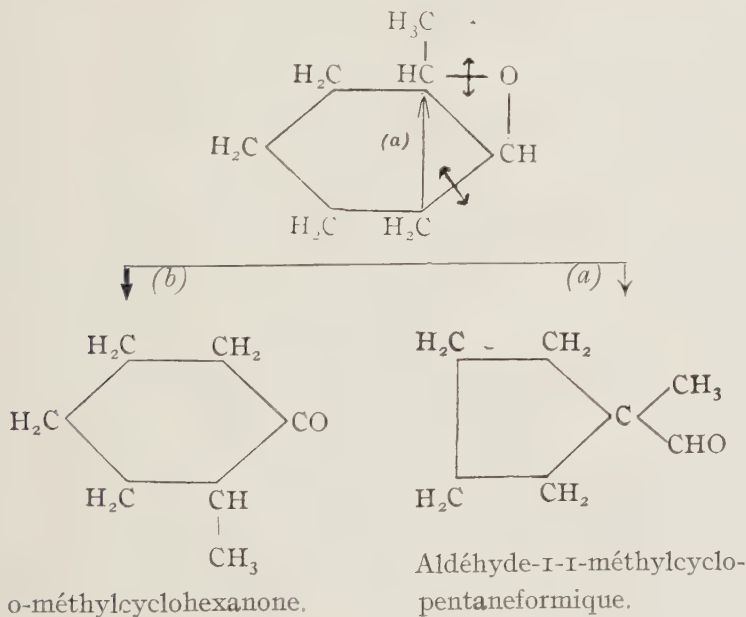
Ce dernier composé qui avait déjà été signalé par M. Tiffeneau (III), donne une sémicarbazone fondant à 142° et identique aux sémicarbazones fournies par M. Netziu (II2) et Mme Perlin-Borrel (II3) et obtenues par synthèse directe.

M. Vavon et Mme Perlin-Borrel ont obtenu les mêmes produits par une méthode différente : condensation de $\text{CH}_3\text{-Mg-I}$ sur la chloro-2-cyclohexanone-1.

L'auteur fait remarquer que dans l'exemple qui vient d'être donné ainsi que dans ceux de MM. Godchot et Bedos, la migration du méthyle ne peut être considérée comme rigoureusement démontrée. Seule l'étude en cours des homologues pourra permettre de trancher définitivement la question.

2° Isomérisation de l'époxy-1-2-méthyl-1-cyclohexane.

Par passage sur la terre d'infusoires à 220-230°, cet oxyde (Eb. 137-138°) s'isomérise, dans des proportions peu différentes, en méthyl-2-cyclohexanone-1 et en aldéhyde-1-méthylcyclopentaneformique, d'après une réaction dont le mécanisme est analogue à celui de la réaction étudiée par Mlle Jeanne Lévy et Sfiras (86) :

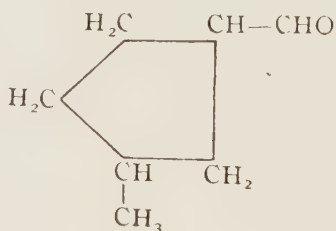


L'auteur fait remarquer le mécanisme différent de chacune des deux réactions qui viennent d'être mentionnées : dans le cas de l'isomérisation, la rupture de l'oxygène a lieu du côté de CH_3 et donne une forme intermédiaire dans laquelle l'oxygène reste lié au carbone secondaire, quand il s'agit au contraire de déshalogénation, l'oxygène reste lié au carbone tertiaire.

II. Dérivés *para*.

1^o Déshalogénation de l'iodhydrine dérivée de la méthyl-3-cyclohexanone-1.

Cette réaction étudiée en 1914, donne l'aldéhyde 1-3-méthylcyclopentaneformique :

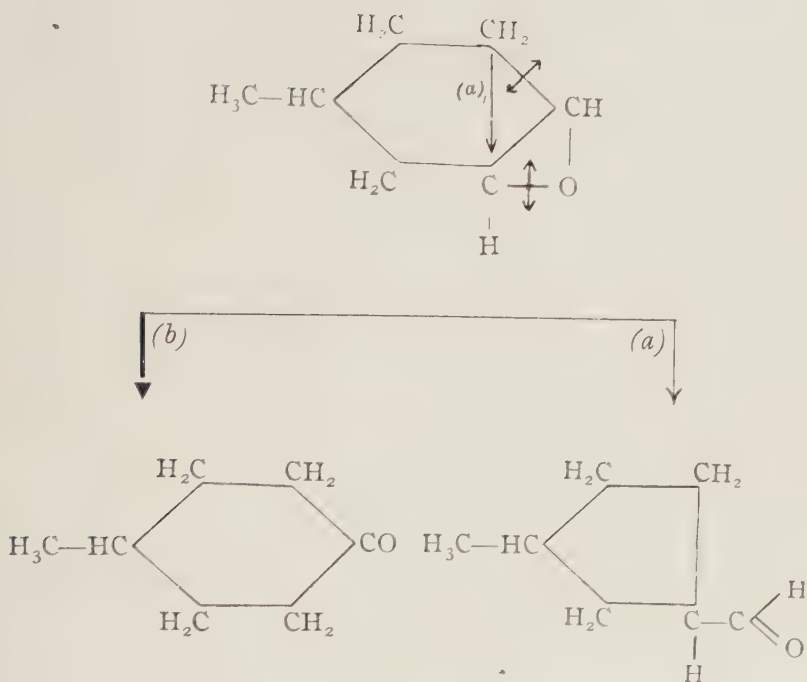


dont la sémicarbazone est fusible à 136°.

L'auteur fait remarquer que la constitution de cette iodhydrine ne peut être fixée par la formation de l'aldéhyde qui vient d'être mentionnée, car, bien que l'on ait imaginé le contraire, les deux iodhydrines isomères doivent en théorie conduire à la même aldéhyde par transposition moléculaire.

2^o Isomérisation de l'époxy-1-2-méthyl-4-cyclohexane.

Par passage sur la terre d'infusoires à 220-230°, cet oxyde (Eb. 143-145°) s'isomérise en 1-3-méthylcyclopentylformaldéhyde et en méthyl-4-cyclohexanone-1.



En 1934, M. Tiffeneau (114) rappelle que ces deux dernières réactions (l'isomérisation de l'époxy-1-2-méthyl-4-cyclohexane et la déshalogénation de l'iodhydrine) conduisent à une même forme intermédiaire qui se transforme dans les deux cas en méthylcyclopentylformaldéhyde par régression de cycle ; mais dans le cas de l'oxyde, il y a de plus formation de p-méthylcyclohexanone par migration de H. Par contre, l'isomérisation de l'oxyde de 1-1-méthylcyclohexène conduit à une forme intermédiaire qui est différente de celle fournie par déshalogénation de l'iodhydrine dérivée du même carbure ; ces deux formes intermédiaires se transforment, en partie, en deux produits différents résultant d'un raccourcissement de cycle, la 1-1-méthylcyclopentylformaldéhyde dans le premier cas, l'acétylecyclopentane dans le second.

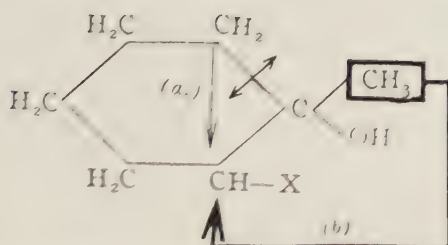
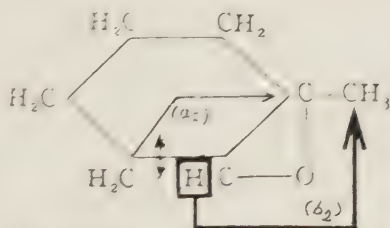
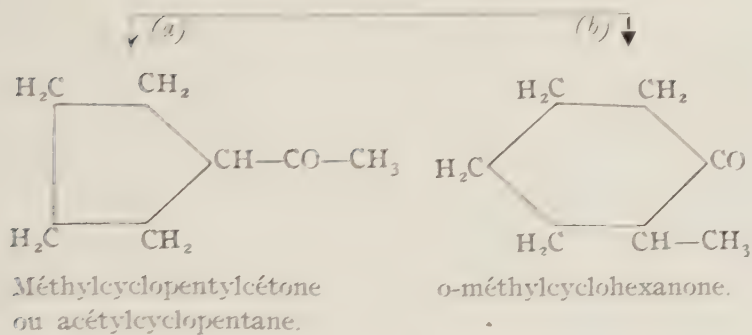
De plus, l'auteur fait remarquer que dans ces réactions transpositrices ainsi que dans celles de MM. Godchot, Vavon, Guédon, Mme Perlin-Borrel, etc., l'action des organomagnésiens sur les chlorhydrines ou les époxycyclanes peut être interprétée en envisageant les réactions qu'il a publiées en 1903 (115) concernant l'action de $C_6H_5-Mg-Br$ sur la chloracétone.

Il y a donc dans ce cas formation de chlorhydrine non transposée si on opère sans évaporation de l'éther, ou formation de phénylacétone par migration du phényle si on évapore l'éther.

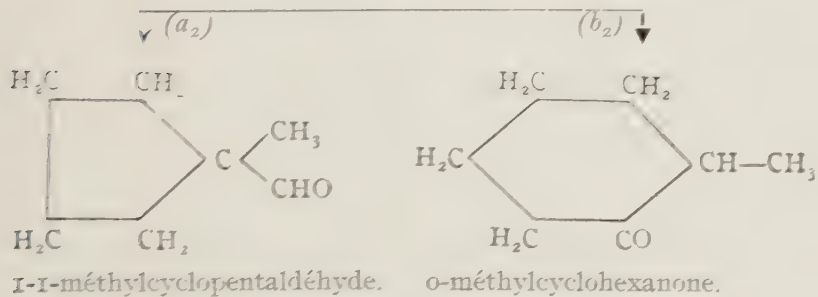
Dans cette dernière réaction, comme dans celle de Bouveault (1906) et dans celles de MM. Godchot et Bedos (1926), le radical du dérivé magnésien prend bien la place de l'halogène mais non point directement, seulement après migration.

MM. Tiffeneau, Ditz et Mlle Tchoubar (116) font des recherches sur les transpositions moléculaires dans la série du diméthylcyclohexane par déshalogénation des chlorhydrines et par isomérisation des époxydes.

Les auteurs font d'abord remarquer que le mécanisme des deux réactions diffère : dans la déshalogénation des halohydrines, il y a double transposition, l'une avec migration d'un radical méthyle, l'autre avec rupture du cycle et soudure sur un autre carbone ; dans l'isomérisation des époxydes, il y a rupture du cycle et une simple migration d'hydrogène conduisant à la même cétone que dans le cas précédent. Pour que la migration du méthyle apparaisse avec évidence dans la première réaction, il faut opérer avec un homologue possédant une substitution sur les sommets de l'hexagone. C'est ce qui vient d'être fait. Les résultats obtenus sont les suivants : il y a, aussi bien pour l'halohydrine que pour l'époxyde, deux transpositions se rattachant, l'une au type semi-pinacolique, l'autre au type semi-hydrobenzoïque et conduisant à quatre produits différents dont deux comportent une réduction de cycle (a_1) et (a_2) :

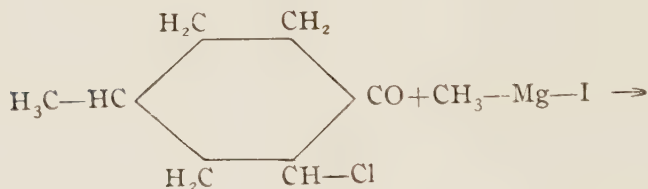
Désalogénation des halohydrines
du méthylcyclohexanediol-1-2.
$$X = Cl \text{ ou } I.$$


Isonérisation de l'époxycyclohexane

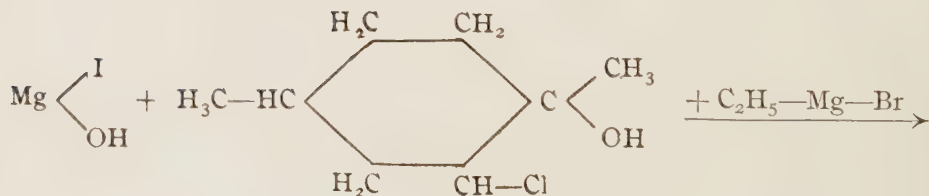
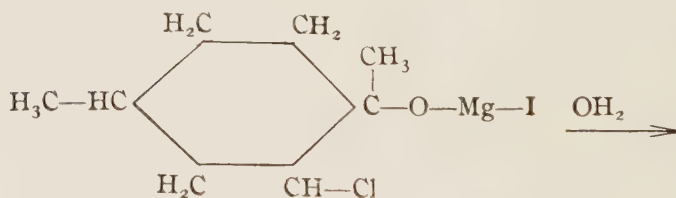


1° Déshalogénation du chloro-2-diméthyl-1-4-cyclohexanol-1.

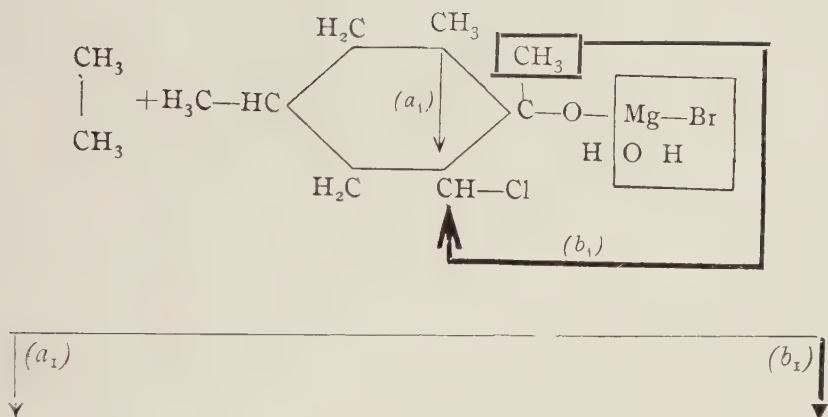
Cette chlorhydrine (Eb_{16-17} : 92-94° ; d_4^{21} : 1,0611 ; n_D^{21} : 1,4771) a été préparée par action à froid de CH_3-Mg-I sur la chloro-2-méthyl-4-cyclohexanone. On la fait tomber peu à peu dans une solution étherée de $C_2H_5-Mg-Br$, il y a dégagement d'éthane et formation du complexe magnésien ci-dessous, qui après chauffage au B. M. jusqu'à évaporation de l'éther et boursofflement de la masse, fournit un mélange de deux cétones qu'on sépare par leurs semicarbazones :



Méthyl-4-chloro-2-cyclohexanone-1.



Diméthyl-1-4-chloro-2-cyclohexanol-1.

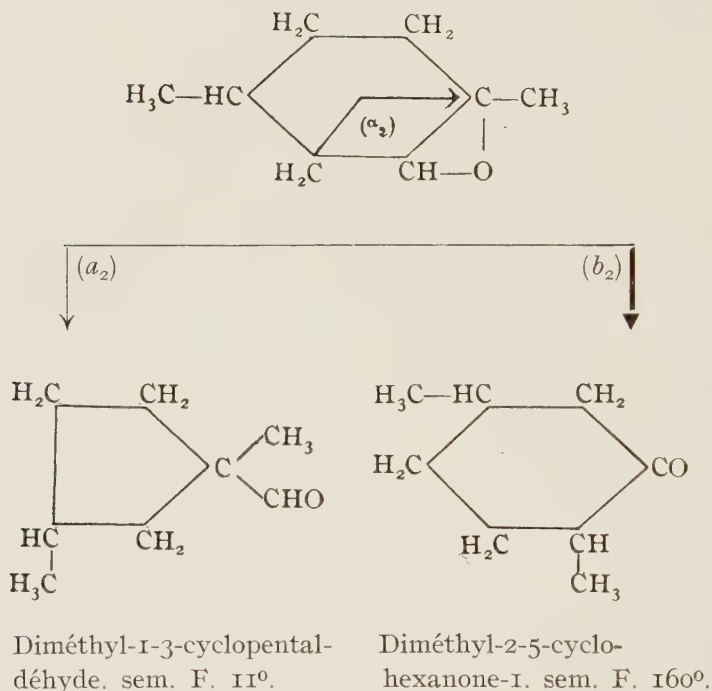


Acétyl-1-méthyl-3-cyclopentane
sem. F. 132°.

Diméthyl-2-4-cyclohexanone-1
sem. F. 190°.

2° Isomérisation de l'époxy-1-2-diméthyl-1-4-cyclohexane.

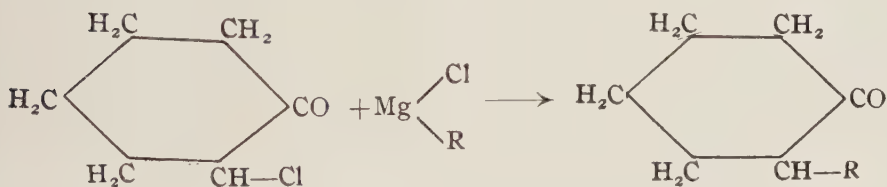
Cet époxyde est obtenu dans l'action de OHg et I sur le paradiméthylcyclohexène, où il se forme à côté de l'iodhydrine correspondante, probablement par action sur celle-ci de OHg en excès. L'isomérisation par passage sur la terre d'infusoires à 220-230° donne deux produits qui peuvent être séparés par leurs semicarbazones :



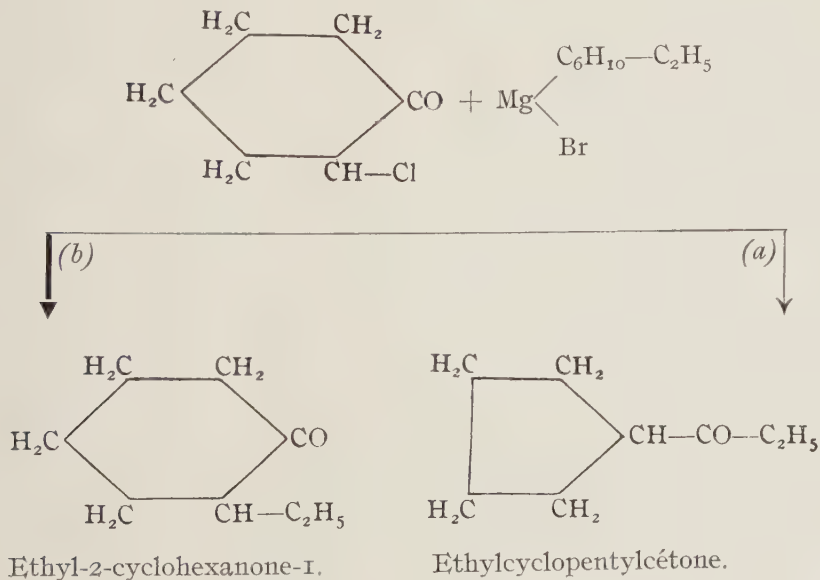
La déshalogénation magnésienne du chloro-2-diméthyl-1-4-cyclohexanol-1 et l'isomérisation par la chaleur de l'époxyde correspondant conduisent donc à quatre produits distincts. Chacune de ces réactions s'effectue par un mécanisme différent : dans le premier cas, l'oxygène reste fixé sur le carbone tertiaire, d'où double transposition se rattachant au type semi-pinacolique, l'une comportant une migration de méthyle, l'autre une réduction de cycle ; dans le second cas, l'oxygène reste fixé sur le carbone secondaire, d'où unique transposition suivant le type semi-hydrobenzoïnique avec réduction de cycle, il y a en outre, formation simultanée d'une cétone non transposée résultant d'une simple migration d'hydrogène.

5° α -chlorocyclohexanones.

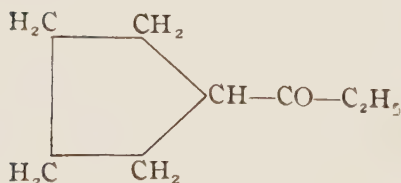
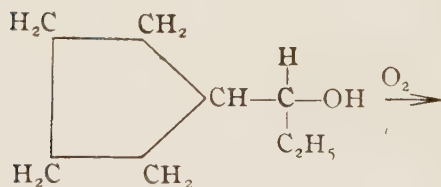
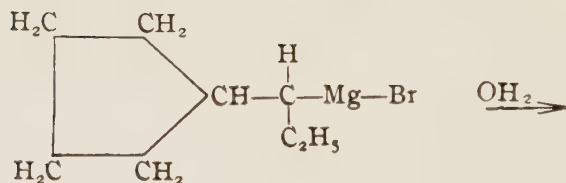
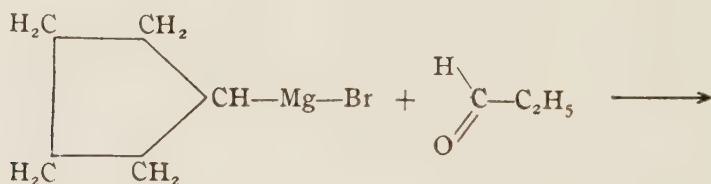
Bouveault et Chéreau (117) avaient donné une méthode de préparation des α -alkylcyclohexanones par condensation de l' α -chlorocyclohexanone avec un bromure d'alkylmagnésium :



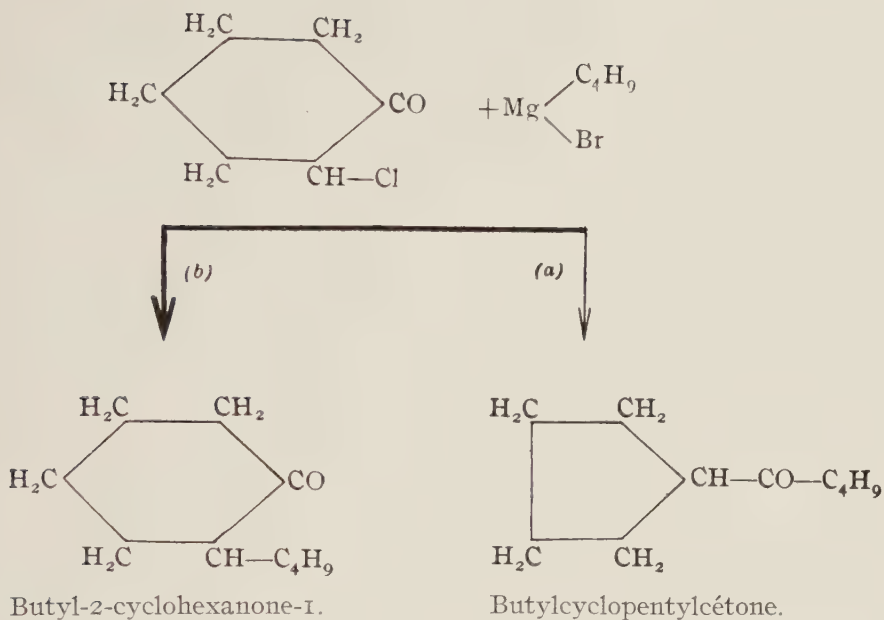
Vavon et Mitchovitch (118) emploient cette méthode, en faisant réagir le bromure d'éthylcyclohexylmagnésium sur une solution étherée d' α -chlorocyclohexanone. Par distillation de l'éther au bain-marie (60-80°), la masse devient visqueuse et se boursoffle. Le traitement par l'eau donne un mélange de deux cétones avec un rendement de 50-60 % :



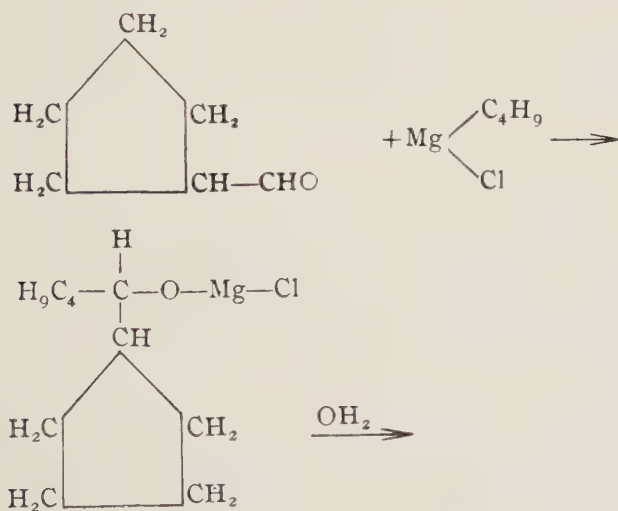
Cette deuxième cétone est identique à la cétone obtenue par oxydation chromique de l'alcool secondaire formé par l'action de l'aldéhyde propylique sur le bromure de cyclopentylmagnésium :

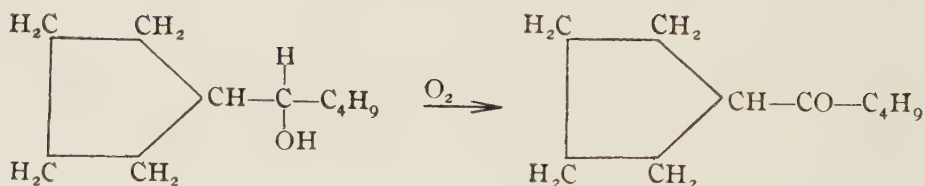


Vavon et Guédon (119) traitent l' α -chlorocyclohexanone par le bromure de butylmagnésium et obtiennent un mélange de deux cétones dont l'une a subi une régression de cycle :

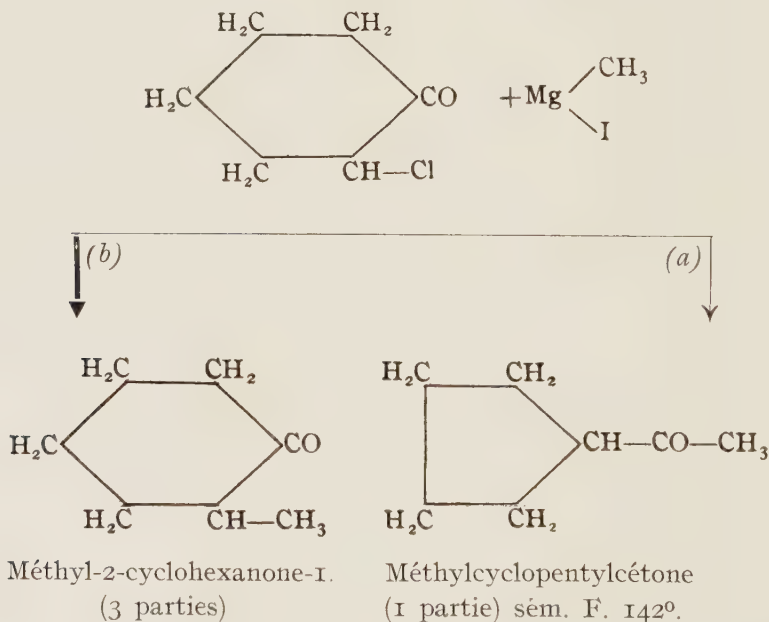


Cette dernière cétone s'obtient aussi par oxydation chromique en milieu acétique de l'alcool obtenu par condensation de l'aldéhyde cyclopentanique avec le chlorure de butylmagnésium :

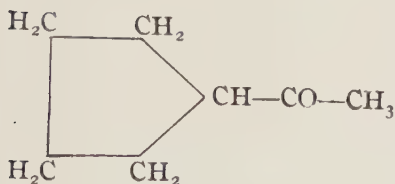
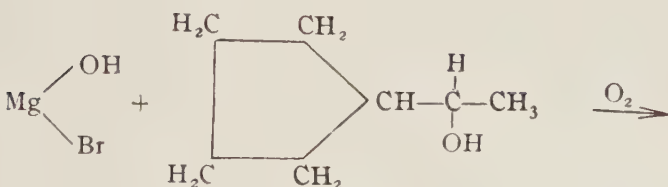
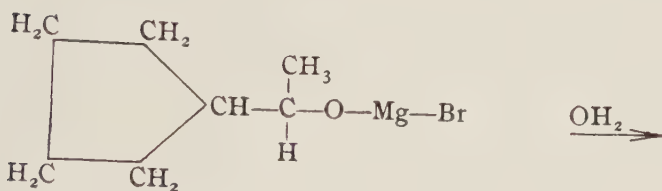
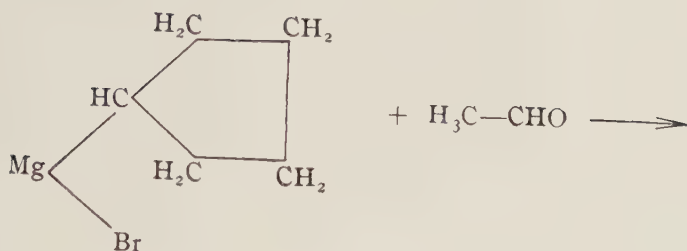




En 1929, M. Godchot et Mlle Cauquil, sans d'ailleurs avoir publié les résultats de leurs travaux, font réagir l'iodure de méthylmagnésium sur l' α -chlorocyclohexanone pour obtenir un mélange de deux cétones isomères :



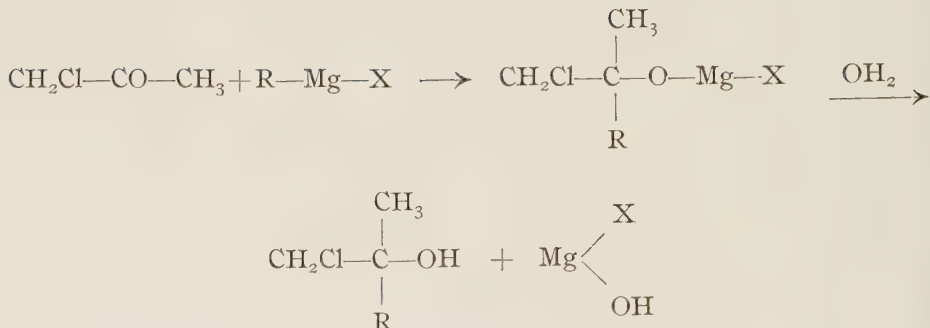
Cette seconde cétone ou acétylcyclopentane est identique à la cétone obtenue par oxydation de l'alcool synthétisé directement en mettant en œuvre l'aldéhyde acétique et le bromure de cyclopentylmagnésium :



En 1932, M. Vavon et Mme Perlin-Borrel (113) confirment ces résultats.

En 1934, M. Tiffeneau et Mlle Tchoubar (120) étudient le mécanisme de la formation des alcoylcyclohexanones par action des divers dérivés organomagnésiens sur les α -chlorocyclohexanones.

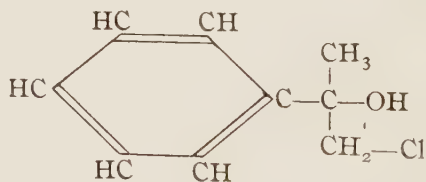
Les cétones α -chlorées traitées par les dérivés organomagnésiens donnent normalement des alcools tertiaires α -chlorés ou chlorhydrines d' α -glycols :



Il arrive parfois que des réactions secondaires susceptibles de masquer la réaction primitive conduisent à la formation d'époxydes (réaction régulière) ou de cétones (réactions transpositrices). Les dérivés organomagnésiens en excès dans le milieu réactionnel peuvent alors réagir avec ces époxydes ou cétones pour donner des alcools secondaires et tertiaires.

Ces réactions secondaires peuvent même devenir prépondérantes, par exemple, lorsque la réaction magnésienne qui d'ordinaire se fait à froid, est conduite à la température d'ébullition de l'éther, ou mieux encore, si on distille presque tout le solvant.

C'est ainsi que la chlorhydrine :

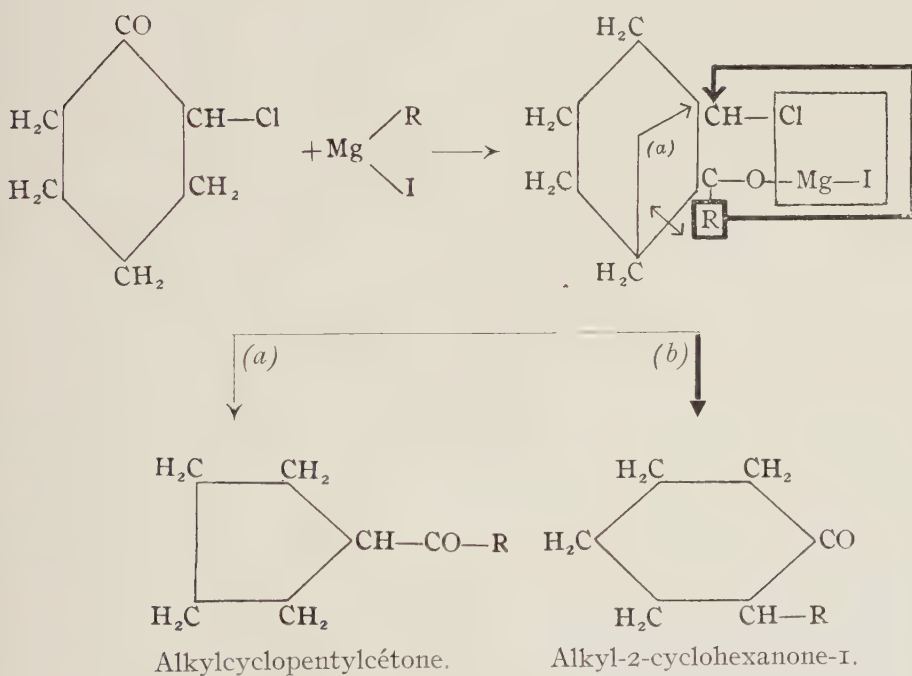


est le produit principal de l'action à froid de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Mg-Br}$ sur la chloracétone (121), tandis que la phénylacétone est le produit prédominant obtenu quand on opère la distillation de l'éther (115).

Bouveault et Chéreau (117), MM. Godchot et Bedos (122), Mme Perlin-Borrel (123), Mitchovitch (124), admettent que la formation des α -chlorocyclohexanones est due au remplacement direct du chlore par l'alcoyle et que la réactivité de l'halogène

vis-à-vis des organomagnésiens est plus grande que celle du groupe cétonique. Les auteurs croient que le mécanisme réactionnel doit s'expliquer autrement : le groupe cétonique réagit le premier et il y a formation du dérivé étheromagnésien d'une chlorhydrine qu'on peut isoler en la traitant par l'eau acidulée. Seul le chauffage de ce dérivé produit la réaction secondaire donnant deux cétones : l'une (a) résultant d'une transposition avec migration de cycle, l'autre (b) provenant d'une migration secondaire du radical de l'organomagnésien, sans changement de cycle.

Le schéma suivant donne le processus des réactions :



Cette nouvelle interprétation se vérifie en isolant la chlorhydrine produite dans la réaction à froid pour constater qu'elle ne contient pas de cétone, puis en faisant réagir un nouvel organomagnésien qui sera soumis à l'action de la chaleur.

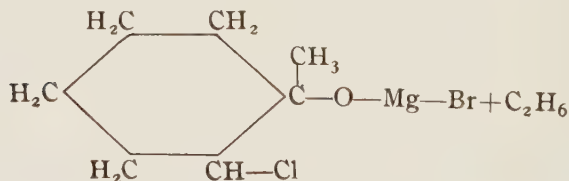
Les recherches portent sur les trois exemples suivants :

1° Action de $\text{CH}_3\text{-Mg-I}$ sur la chloro-2-cyclohexanone-1.

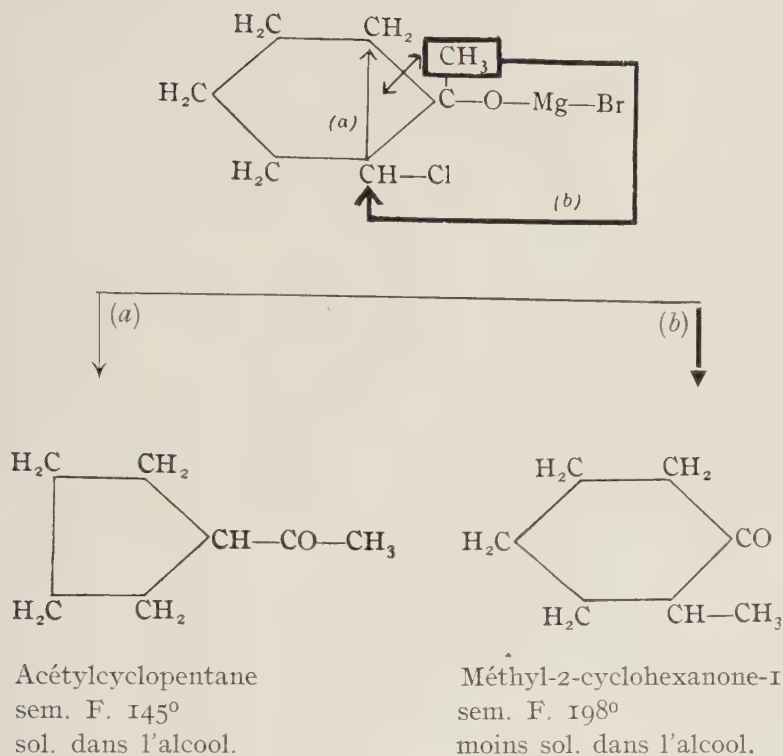
C'est la réaction effectuée par Bouveault et Chéreau qui ont signalé la seule présence de l'o-méthylcyclohexanone, sans préciser les conditions de l'opération. Mme Perlin-Borrel a repris la même opération, mais en chauffant la solution étherée du complexe magnésien jusqu'à évaporation de l'éther. Il en est résulté la même orthométhylcyclohexanone et l'acétylcyclopentane.

Reprenant cette même réaction, les auteurs traitent la chloro-2-cyclohexanone-1 par $\text{CH}_3\text{-Mg-I}$ à la température ordinaire et obtiennent le chloro-2-méthyl-1-cyclohexanol-1 (Eb_{14} : 75-76°) exempt de cétone car il ne forme pas de semicarbazone.

En introduisant peu à peu cette chlorhydrine dans une solution étherée de $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Mg-Br}$ (1 mol.), il y a dégagement d'éthane et formation du composé :



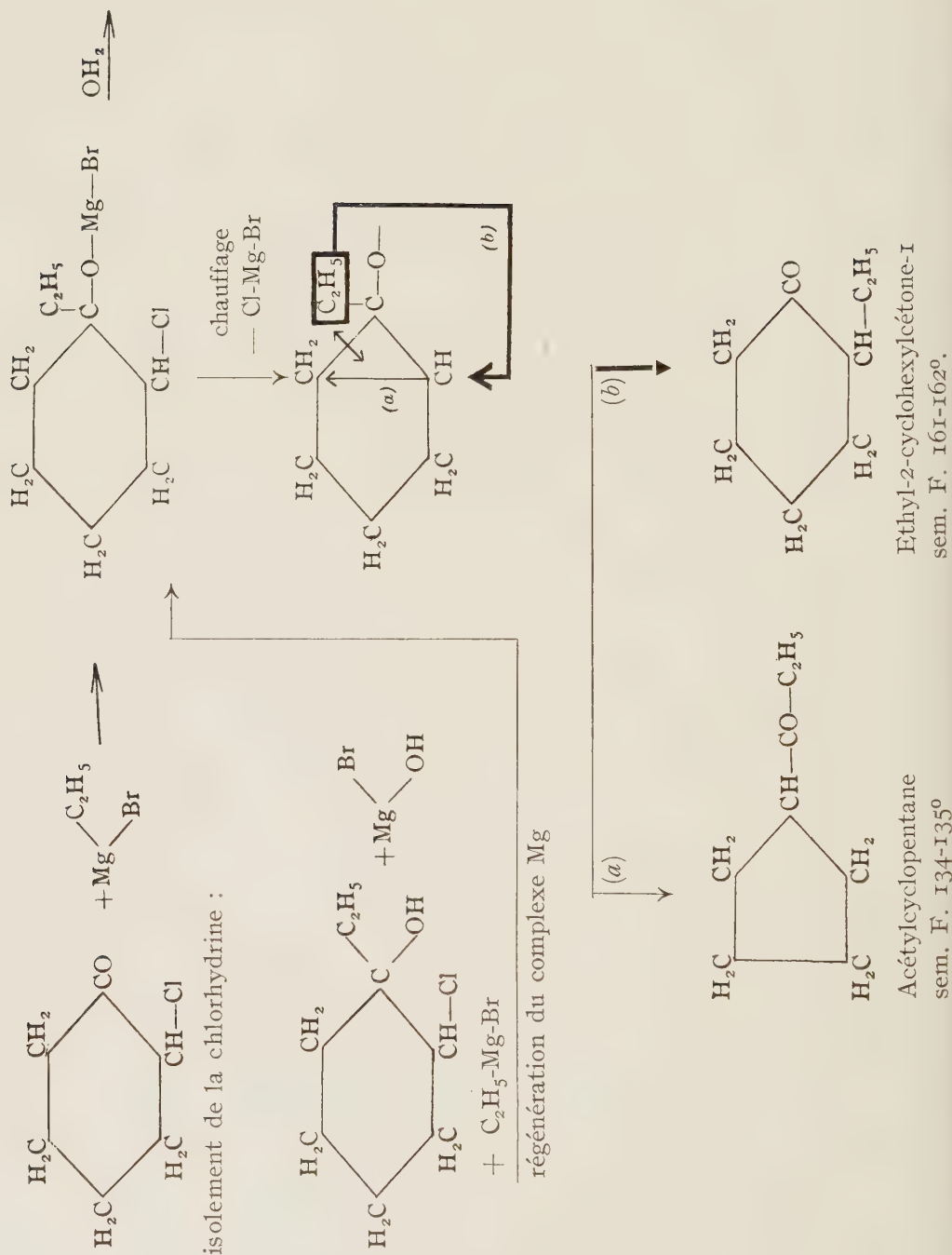
On distille l'éther au bain-marie jusqu'au boursoufflement du résidu. Ce complexe magnésien (Eb_{14} : 52-57°) décomposé par l'eau acidulée après refroidissement, donne deux semicarbazones :



Ces deux semicarbazones sont identiques à celles de Mme Perlin-Borrel.

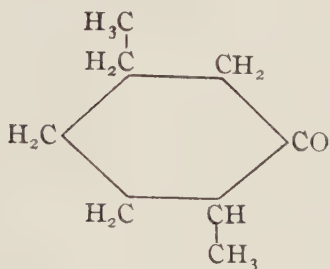
2° Action de $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Mg-Br}$ sur la chloro-2-cyclohexanone-1.

En opérant comme ci-dessus, il y a formation de chloro-2-éthyl-1-cyclohexanol-1 ($E_{b_{14}}$: 89,5-91°). Par chauffage du dérivé magnésien jusqu'à évaporation de l'éther, il se forme deux cétones identiques à celles de Mitchovitch :



3^o Action de $\text{CH}_3\text{-Mg-I}$ sur la chloro-2-méthyl-5-cyclohexanol-1.

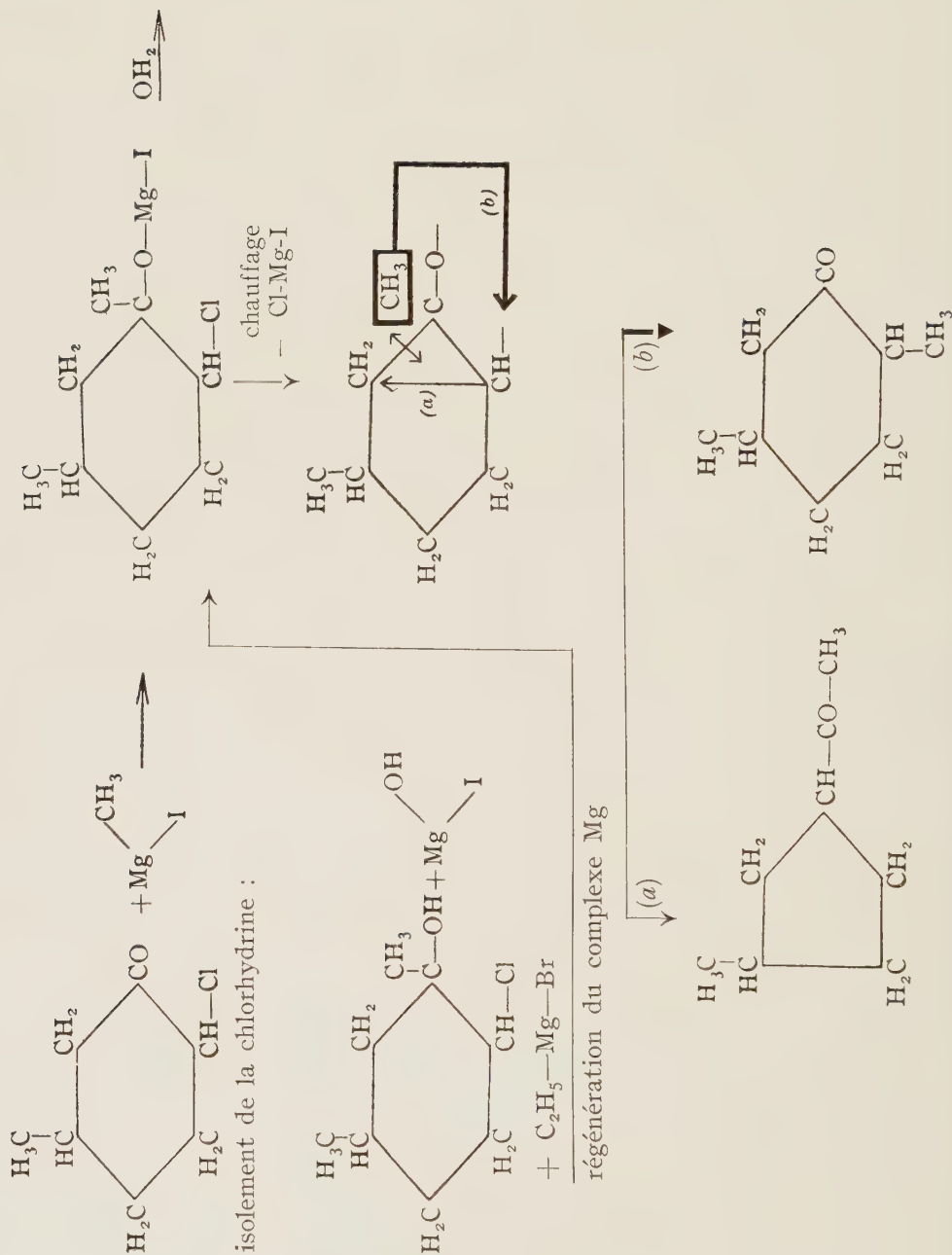
MM. Godchot et Bedos (125) ont étudié cette réaction en 1924, mais non avertis à cette époque du changement de cycle possible, ils ont cru obtenir un mélange de deux cétones en C_6 stéréoisomères :



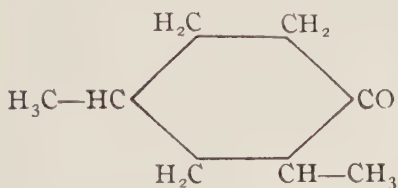
Diméthyl-2-5-cyclohexanone-1.

En reprenant cette réaction selon le mode opératoire mentionné plus haut, M. Tiffeneau et Mlle Tchoubar obtiennent à froid le chloro-2-diméthyl-1-5-cyclohexanol-1 (Eb_{14-15} : 87-89°).

Le dérivé éthéro-magnésien de cette chlorhydrine donne deux cétones :

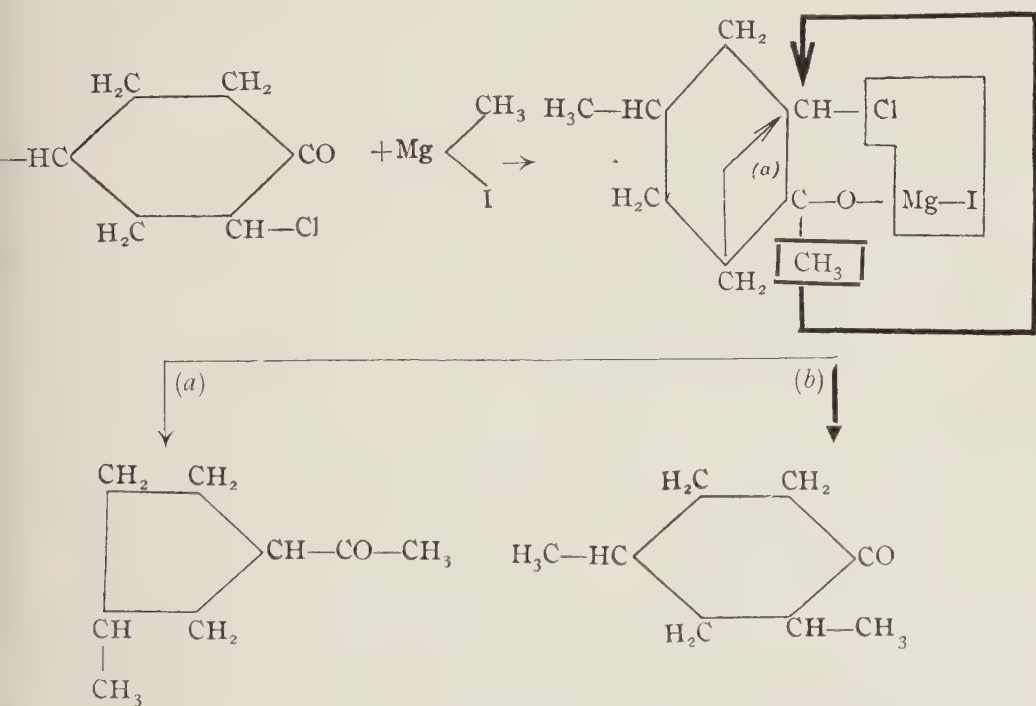


En 1925, MM. Godchot et Bedos (122) étudient l'action de $\text{CH}_3\text{-Mg-I}$ sur la chloro-2-méthyl-4-cyclohexanone-1, mais, pour les raisons qui viennent d'être mentionnées dans l'exemple précédent, croient obtenir un mélange de deux stéréoisomères en C_6 :



Diméthyl-2-4-cyclohexanone-1.

La nouvelle interprétation de M. Tiffeneau démontre qu'il y a formation de deux cétones dont l'une a subi une régression de cycle :



Acétyl-1-méthyl-3-cyclopentane. Diméthyl-2-4-cyclohexanone-1.

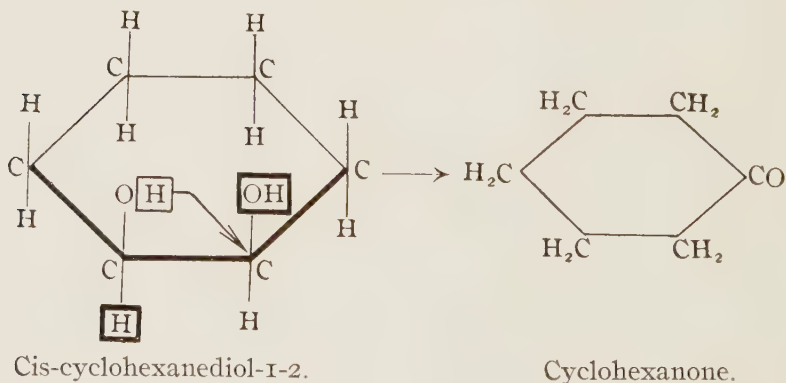
6° Cyclohexanediols-1-2.

M. Tiffeneau et Mlle Tchoubar (126) poursuivent leurs travaux sur le comportement des *cis* et *trans* cyclohexanediols-1-2 soumis à la déshydratation catalytique.

La méthode employée pour chacun des composés dont il sera question est toujours la même : passage sur O_3Al_2 à 250-300° des vapeurs de diol obtenues en chauffant celui-ci sous un vide de 20 mm. avec une rentrée d'azote. Les rendements varient de 35-90 % suivant les diols envisagés.

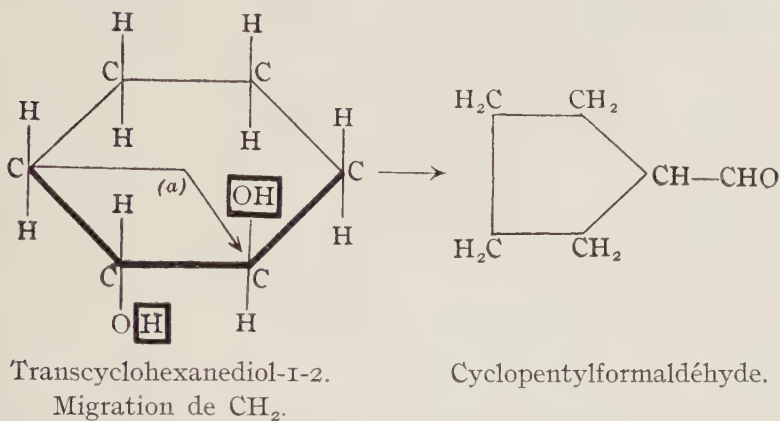
a) *Déshydratation des cyclohexanediols-1-2 cis et trans préparés d'après Palfrey et Rothstein (127).*

1° Diol *cis* : formation presque exclusive de cyclohexanone accompagnée de traces d'aldéhyde cyclopentylformique. La déshydratation se ferait suivant le mode vinylique : migration de H hydroxylique.



2° Diol *trans* : il y aurait migration exclusive de CH_2 suivant le mode hydrobenzoïque : production exclusive d'aldéhyde cyclopentylformique.

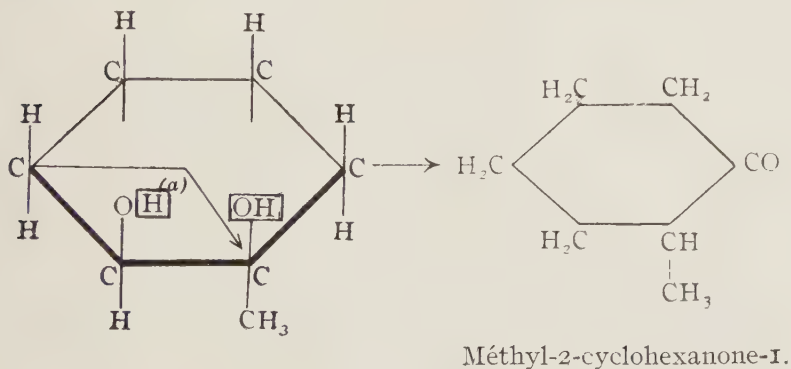
Dans les deux cas, la déshydratation serait transversale : c'est-à-dire, d'une part entre l'oxhydrile placé au-dessus du plan du cycle, d'autre part, soit avec l'hydrogène non hydroxylique (dérivé cis), soit avec l'hydrogène hydroxylique (dérivé trans) :



b) *Déshydratation des cis et trans méthyl-1-cyclohexane-diols-1-2*, préparés d'après Bartlett et Rosenwald (128).

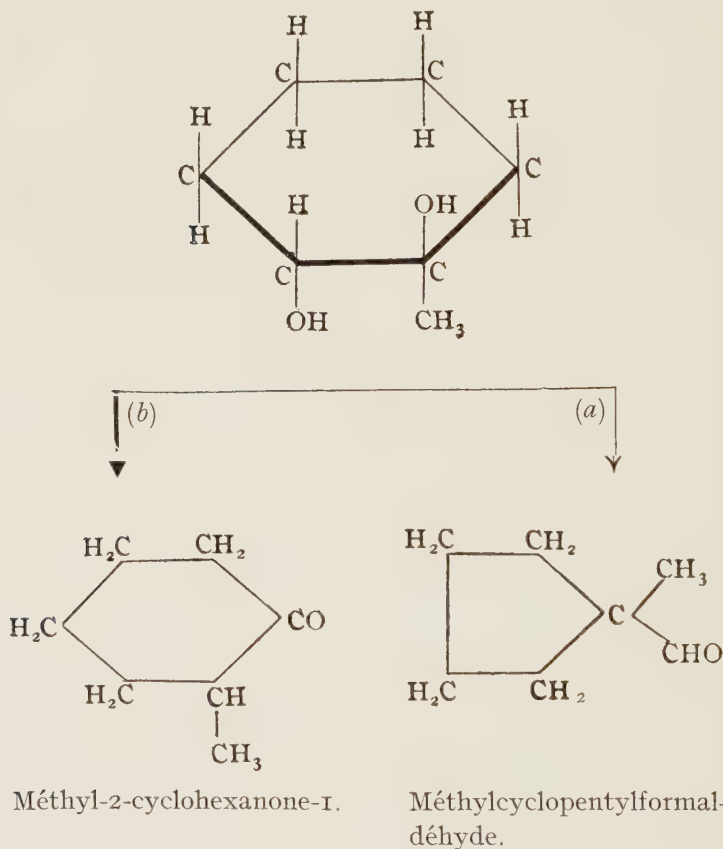
On observe des différences analogues moins nettes.

1° *Cis* : déshydratation presque intégrale (90 %) pour donner surtout la méthyl-2-cyclohexanone-1 et une petite quantité de méthylcyclopentylformaldéhyde (5 %) :

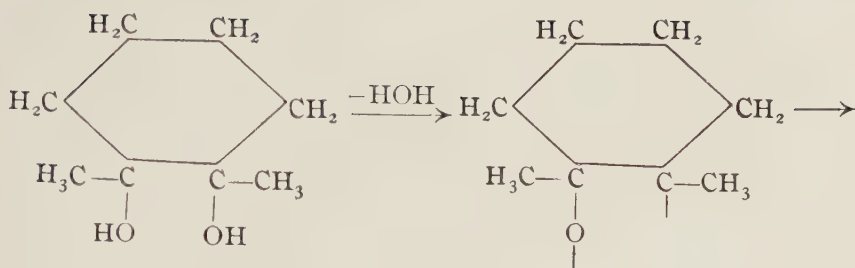


Il y aurait déshydratation suivant le mode vinylique : entre un OH tertiaire et l'hydrogène non hydroxylique voisin et migration de l'H hydroxylique.

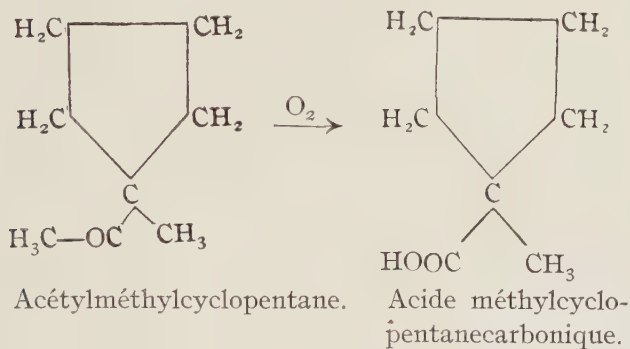
2° *Trans* : déshydratation incomplète (45 %) avec formation d'o-méthylcyclohexanone (70 %) et d'aldéhyde méthyl-1-cyclopentylformique :



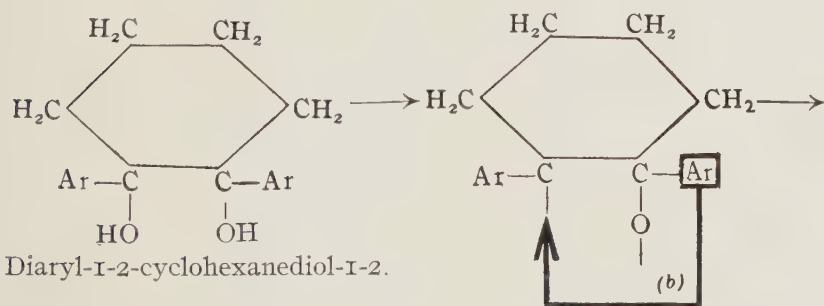
Nametkine et Delaktorsky (129) ont étudié la déshydratation du diméthyl-1-2-cyclohexanediol-1-2 et ont obtenu exclusivement l'acétylméthylcyclopentane qui par oxydation donne l'acide méthyl-1-cyclopentane-1-carbonique :

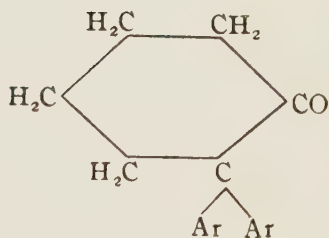


Diméthyl-1-2-cyclohexanediol-1-2.



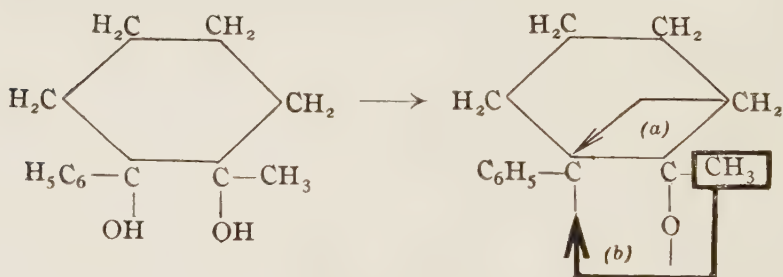
M. Tiffeneau (130) croit que pour un α -glycol disubstitué par un radical aromatique, il y aurait transposition sans modification de cycle par migration exclusive du radical pour former une diaryl-2-2-cyclohexanone :



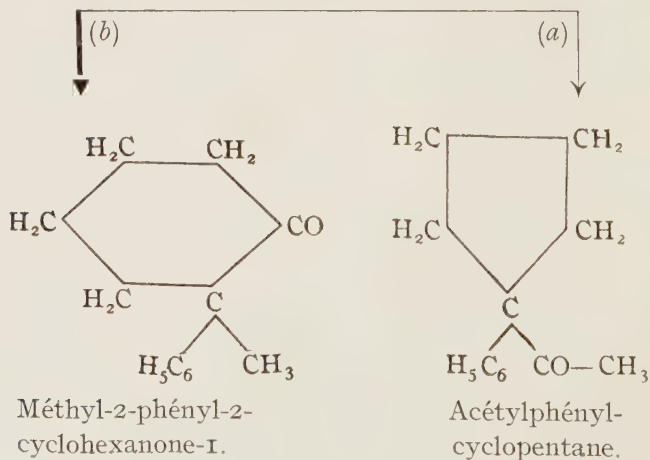


Diaryl-2-2-cyclohexanone-1.

Ssergijewskaja (131) étudie la déshydratation d'un α -glycol-bisubstitué par des radicaux différents et obtient une double migration : (a) celle du chaînon CH_2 avec régression de cycle, (b) celle du groupe CH_3 sans modification du cycle :



Méthyl-1-phényl-2-cyclohexanediol-1-2.

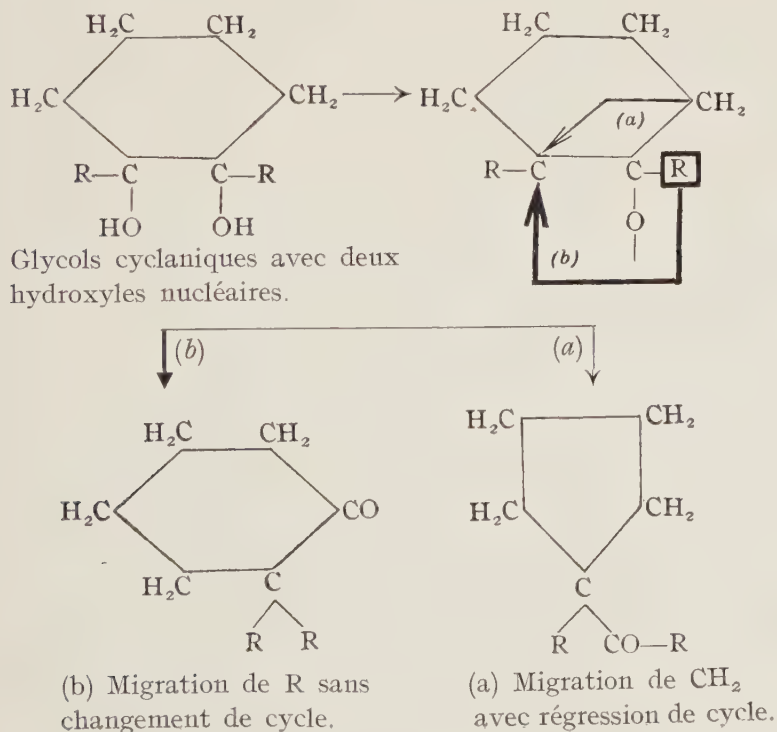


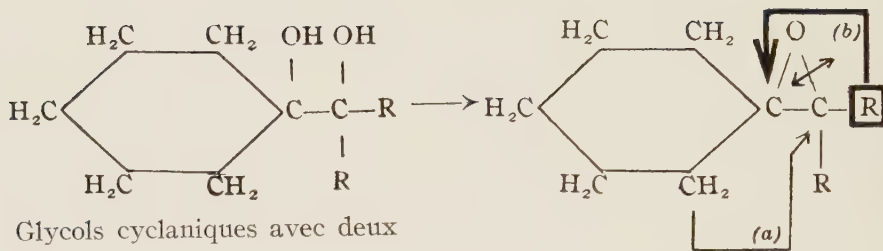
Les résultats obtenus dans les trois derniers exemples de régression de cycle que nous venons de donner sont à rapprocher du passage du cycle en C_6 au cycle en C_7 réalisé par Meerwein et ses collaborateurs à partir des pinacones (pages 40 et 41).

Dans les deux cas, nous sommes en présence de glycols cyclaniques dont le comportement varie suivant que les deux hydroxyles de la fonction alcool sont nucléaires (situés sur le cycle) ou mixtes (un hydroxyle nucléaire, un hydroxyle juxtanucléaire).

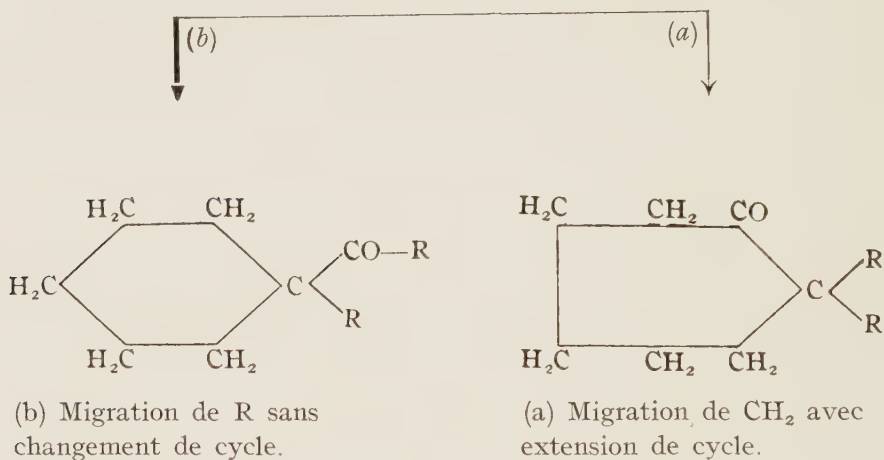
S'il s'agit de glycols cyclaniques bisubstitués avec deux hydroxyles nucléaires (exemples cités pages 117-118), il y a soit migration du radical R sans changement de cycle (b), soit migration du chaînon CH_2 avec régression de cycle (a).

Si, au contraire, on est en présence de glycols cyclaniques mixtes (travaux de Meerwein), il y aurait soit migration du radical R sans changement de cycle (b), soit migration du chaînon CH_2 avec extension de cycle (a) :

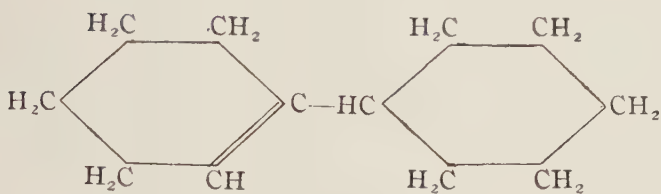
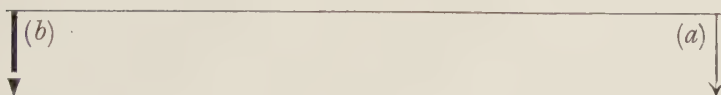
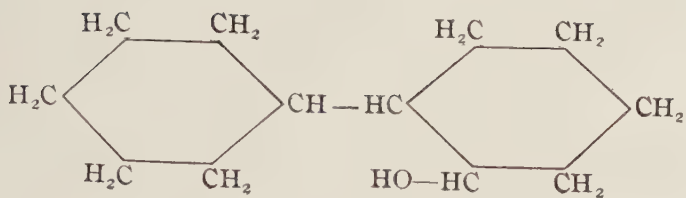




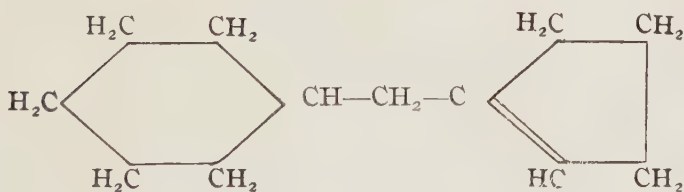
Glycols cyclaniques avec deux hydroxyles mixtes.



En outre des exemples que nous venons de mentionner, il convient d'examiner deux cas intéressants de régression de cycle. Hückel (132) démontre que les cis et trans cyclohexyl-2-cyclohexanol-1 donnent un mélange de cyclohexyl-1-cyclohexène-1 et de cyclohexylméthyl-1-cyclopentène-1 dont les proportions varient suivant l'isomère envisagé ;

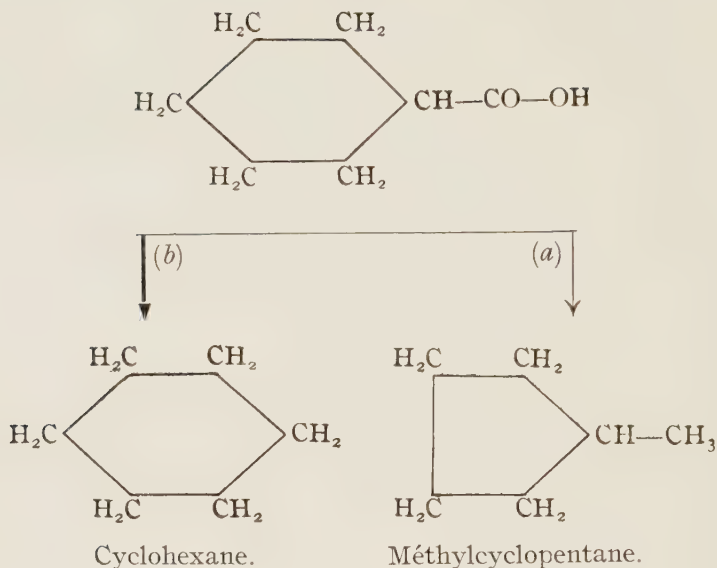


Cyclohexyl-1-cyclohexène-1.



Cyclohexylméthyl-1-cyclopentène

Zelinsky et Gutt (133) obtiennent un mélange de cyclohexane et de méthylcyclopentane avec dégagement de CO_2 en chauffant l'acide cyclohexanecarbonique avec Cl_2Zn :



* * *

En résumé, les travaux des auteurs que nous venons de citer permettent de faire ressortir que dans la série alicyclique, il y a, soit pour l'extension, soit pour la régression du cycle, des méthodes communes à deux ou trois cycles et d'autres qui sont particulières à un cycle déterminé comme le fait voir le tableau ci-dessous :

A. — Extension de cycle.

1^o Méthodes générales concernant le passage de C_5 à C_6 , de C_6 à C_7 et de C_7 à C_8 .

a) Traitement des méthylamines par NO_2H pour obtenir une cétone.

b) Déshydratation des pinacones.

2^o *Méthodes convenant au passage de C_6 à C_7 et de C_7 à C_8 .*

Traitement de la cyclohexanone par le diazométhane en présence d'alcool pour obtenir la cycloheptanone et la cyclooctanone.

3^o *Méthodes particulières au passage de C_5 à C_6 .*

Travaux de Nametkine (3), de M. Godchot et Taboury (29), Meerwein et Unkel (36).

4^o *Méthode particulière au passage de C_6 à C_7 .*

Isomérisation des époxydes (et même des halohydrines) du benzylidène- ou du p-méthoxybenzylidènenecyclohexane.

B. — Régression de cycle.

1^o *Méthodes communes au passage de C_7 à C_6 et de C_6 à C_5 .*

a) Action d'un mélange hydroalcoolique à 90° sur les chlorhydrines.

b) Désamination des α -aminocyclanols.

c) Réactions comparées de l'isomérisation des époxydes et de la déshalogénéation des halohydrines.

d) Isomérisation des époxydes.

2^o *Méthode particulière au passage de C_7 à C_6 .*

Faworsky traite la cycloheptanone monochlorée par la potasse alcoolique pour préparer l'acide hexahydrobenzoïque.

3° Méthodes particulières au passage de C_6 à C_5 .

a) Réactions comparées des époxydes et des halohydrines sous l'action de l'éthérate de bromure de magnésium.

b) Déshydratation des époxydes.

c) Déshalogénéation des halohydrines.

d) Action des organomagnésiens sur les chloro-2-cyclohexanones-1.

e) Déshydratation catalytique des cyclohexanediols-1-2.

D'autre part, il faut aussi signaler la grande stabilité du cycle en C_5 illustrée par plusieurs exemples apportés par des chercheurs qui ont utilisé des méthodes différentes.

L'ensemble de ces faits confirme la stabilité du cycle en C_5 et met en évidence le rôle important de la constitution spatiale dans la série alicyclique.

CHAPITRE II

NOUVEAUX EXEMPLES DE PASSAGE DU CYCLE CYCLOHEPTANIQUE AU CYCLE CYCLOHEXANIQUE.

Les organomagnésiens dont les applications sont très nombreuses permettent de poursuivre l'étude du passage d'un cycle à un autre en série alicyclique.

M. Godchot et Mlle Cauquil furent les premiers à démontrer l'utilisation possible de la réaction de Grignard dans une régression moléculaire.

En 1928, ces deux auteurs font agir l'iodure de méthylmagnésium et le bromure de phénylmagnésium sur le chloro-2-cycloheptanol-1 pour obtenir le méthyl- et le phénylcyclohexylcarbinol.

A la suite de ces observations nous avons essayé de généraliser la question en faisant agir le bromure d'éthyl- et de propylmagnésium sur le chloro-2-cycloheptanol-1 pour préparer deux alcools secondaires cyclohexaniques, l'éthyl- et le propylcyclohexylcarbinol. Soumis à l'oxydation chromique, ces alcools doivent donner lieu à la formation des cétones correspondantes : l'éthyl- et la propylcyclohexylcétone.

Avant de pouvoir réaliser ces deux nouveaux exemples du passage du cycle cycloheptanique au cycle cyclohexanique, il nous a fallu obtenir le chloro-2-cycloheptanol-1 par une suite de réactions comprenant la préparation de l'acide subérique, de la subérone, du subérol, du subérène et enfin de la chlorhydrine du subérène.

Nous diviserons donc ce chapitre de la façon suivante :

I. — Préparation des matières premières.

1^o Acide subérique.

2^o Subérone.

3^o Subérol.

4^o Subérène.

5^o Chlorhydrine du subérène ou chloro-2-cycloheptanol-1.

II. — Préparation de l'éthylcyclohexylcétone.

1^o Par transposition moléculaire.

2^o Par oxydation de l'alcool obtenu en faisant réagir le bromure de cyclohexylmagnésium sur l'aldéhyde propylique

III. — Préparation de la propylcyclohexylcétone.

1^o Par transposition moléculaire.

2^o Par oxydation de l'alcool obtenu en faisant agir le bromure de cyclohexylmagnésium sur l'aldéhyde butylique normal.

A. — Préparation des matières premières.

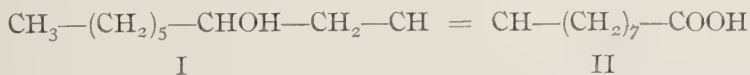
1^o *Acide subérique.*



L'acide subérique a été préparé le plus souvent grâce à l'oxydation nitrique des substances les plus diverses : liège (131-133), acide stéarique (134), acide oléique (135-136), huile de lin (137), huile de ricin (138), graisse de coco (139), huile d'amandes amères et blanc de baleine (140), paraffine (141), etc.

Au point de vue pratique, deux méthodes donnant un mélange d'acides subérique et azélaïque ont retenu notre attention : la première décrite par Arppe (142) est une oxydation nitrique, la seconde réalisée par Maquenne (143) est une oxydation permanganique.

La matière première utilisée dans chacune de ces méthodes est l'huile de ricin formée en majeure partie par le glycéride de l'acide ricinoléique :



Par oxydation, il y a rupture de la molécule et formation d'un mélange d'acides subérique et azélaïque.



a) Oxydation nitrique : méthode d'Arppe.

Cette méthode donne surtout de l'acide subérique ; le rendement en acides n'est que de 10 à 12 %.

Mode opératoire :

450 gr. d'acide ricinoléique.

700 cc. — nitrique de densité 1,25.

On ajoute l'acide nitrique par petites portions et on chauffe jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de vapeurs nitreuses. Il faut ensuite reprendre deux fois par au moins quinze litres d'eau chaude et évaporer. Les acides précipitent. On essore à la trompe et on sèche à 105-110°.

b) Oxydation permanganique : méthode de Maquenne.

Il y a formation prépondérante d'acide azélaïque.

30 gr. d'acide ricinoléique.

200 cc. d'une solution de HOK à 4 %.

On chauffe très légèrement et on verse d'un seul coup dans une fiole de deux litres contenant un litre d'eau tiède (35° environ) et 75 gr. de MnO_4K . Par agitation, le mélange s'échauffe fortement ; au bout d'une demi-heure, quand tout le permanganate est entré en solution, on porte au bain-marie ; on maintient la température au voisinage de 90° jusqu'à ce que la couleur violacée du liquide ait complètement disparu, puis on ajoute, par petites portions et en agitant, 90 gr. de SO_4H_2 dissous dans à peu près autant d'eau.

Lorsque l'effervescence est calmée, on filtre, on lave le précipité à l'eau chaude et on concentre tous les liquides réunis jusqu'au volume de 500 cc. environ.

Par refroidissement, l'acide azélaïque cristallise en même temps que l'acide subérique et apparaît sous forme de belles lames transparentes que l'on recueille après 24 heures et que

l'on purifie par une seconde cristallisation dans l'eau. Les eaux-mères concentrées en fournissent encore un peu et le rendement total s'élève à 23-25 % du poids de l'acide ricinoléique. Le produit de la deuxième cristallisation est absolument pur.

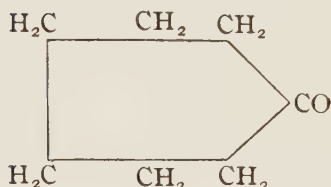
Modification : en utilisant 100 gr. d'acide ricinoléique,

250 gr. de MnO_4K ,

675 cc. de HOK (4 %),

la chaleur de réaction est assez vive pour faire disparaître la coloration du permanganate en moins d'une demi-heure.

2° Subérone ou cycloheptanone.



Boussingault (144), Tilley (145), Dale et Schorlemmer (146), Markownikow (147) préparent la cycloheptanone en distillant l'acide subérique avec de la chaux.

Blanc (148) traite le même acide par l'anhydride acétique et distille lentement sous la pression ordinaire.

Les recherches de différents auteurs démontrent l'importance du choix du métal lorsqu'on décompose les sels des acides basiques par la chaleur. Wisclenus et Mayer (149) ont obtenu un rendement de 34 % en transformant le subérate de calcium en subérone. Ruzicka et Brügger (150) ont utilisé les sels de thorium pour réaliser un rendement de 40-50 % dans la préparation de la subérone et de 20 % pour l'azélaone.

M. Cornubert (151) a résumé les travaux de Ruzicka et de ses collaborateurs dans une conférence faite au Collège de France en 1927.

Nous avons utilisé la méthode aux sels de thorium comme l'avaient fait M. Godchot et Mlle Cauquil pour d'autres recherches (152).

a) Préparation des subérate et azélaate de thorium.

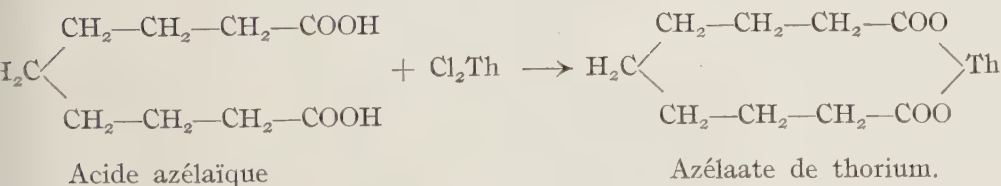
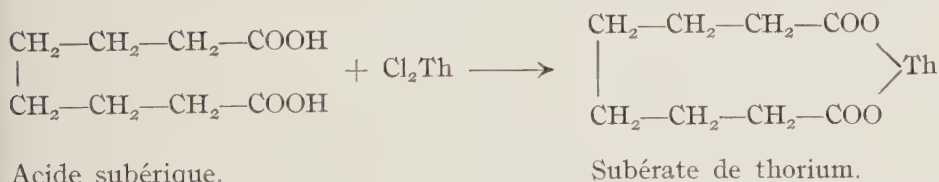
500 gr. du mélange des acides subérique et azélaïque sont dissous dans l'eau chaude et neutralisés par une solution de soude en présence de phénolphtaléine. On ajoute alors du chlorure de thorium soigneusement neutralisé jusqu'à ce qu'une prise d'essai filtrée ne donne plus de précipité par le chlorure de thorium.

Si au contraire, il y a excès de sel de thorium, la prise d'essai précipite par l'ammoniaque.

On essore ensuite et on lave jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de chlorure qui précipite par le nitrate d'argent en solution nitrique. Le lavage par essorage se fait en quelques heures, tandis que par décantation, il faut plusieurs jours.

Il suffit ensuite de sécher à l'étuve à 100-105° pendant 24 heures.

Réactions :



b) Décomposition des sels de thorium.

On introduit 200 gr. de sels de thorium dans un tube de verre Pyrex (5 cc. de diamètre, 1 mètre de long). On chauffe le tube au four électrique (fig. 1) dont on contrôle la température au moyen d'un couple thermo-électrique. A la suite du tube de Pyrex, se trouve l'appareil condensateur destiné à recevoir les cétones brutes.

Le four est chauffé à 250°C. On introduit alors le tube de verre (à la condition d'avoir des sels bien secs, autrement, il faudrait introduire le tube avant de commencer à chauffer le four) et on fait le vide. La décomposition commence dès que la température atteint 300° et se poursuit si on chauffe jusqu'à environ 400°.

Le résidu noir qui se trouve dans le tube de verre est en grande partie de l'oxyde de thorium que l'on récupère de la façon suivante : on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, on filtre et traite de nouveau par ClH jusqu'à ce qu'une prise ne donne plus de précipité en présence d'ammoniaque. On évapore l'excès d'acide en ajoutant de l'eau de temps à autre. La solution légèrement acide est neutralisée par la soude à 20 %. La solution est un peu troublée par l'hydroxyde de thorium précipité et est prête à servir de nouveau.

c) Purification et séparation des deux cétones.

1320 gr. de cétones brutes sont traitées par l'éther et lavées au bicarbonate de sodium. La solution éthérée est séchée sur SO_4Na_2 . On filtre et on chasse l'éther. L'extrait éthéré (1050 gr.) est soumis à la distillation fractionnée.

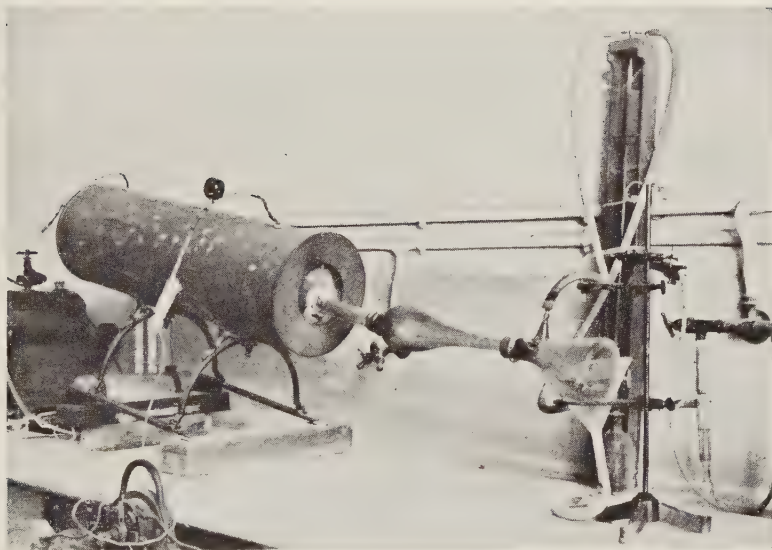


FIG. I

Four utilisé pour la préparation de la cycloheptanone
et de la cyclooctanone.

Après plusieurs distillations à la colonne de Vigreux, nous avons recueilli les fractions suivantes :

165-175° : 31 gr.

175-178° : 103 —

179-180° : 304 —

181-185° : 21 —

186-190° : 28 —

191-197° : 113 —

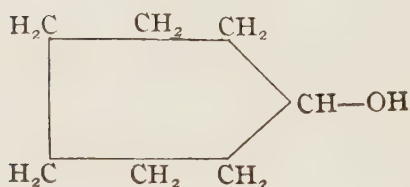
198-210° : 141 —

Résidu : 300 —

On peut ensuite purifier les deux cétones en les transformant en semicarbazones : la semicarbazone de la subérone est fusible à 163-164°, tandis que celle de la subérone fond à 167-168°.

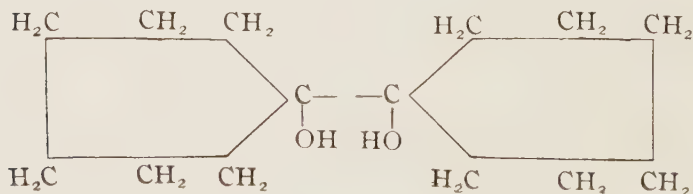
La subérone régénérée de sa semicarbazone bout à 178-180° sous 760 mm., l'azélaone bout à 196-198°.

3° Subérol ou cycloheptanol.



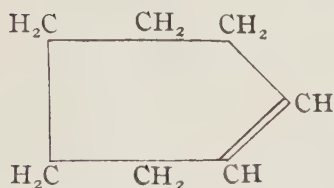
Markownikow (153), Willstätter (154) traitent la subérone en solution dans l'alcool absolu par le sodium. Nous avons fait l'hydrogénation en milieu éthéro-aqueux.

Après extraction à l'éther, 290 gr. de subérol brut nous ont donné 240 gr. de subérol pur bouillant à 184-185° et 40 gr. d'un composé bouillant au-dessus de 185° et constitué en grande partie par la pinacone du subérol.



1-1'-dioxydicycloheptyle-1-1'.

4° Subérène ou cycloheptène.



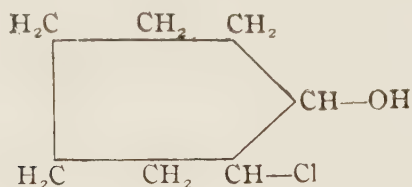
Harries et Tank (155) distillent le cycloheptanol avec le pentoxyde de phosphore. Nous employons la méthode utilisée par M. Godchot et Mlle Cauquil dans des travaux antérieurs (152).

On place 100 gr. d'anhydride phtalique dans un ballon d'un litre. Après avoir chauffé jusqu'à fusion de l'anhydride, on fait tomber le subérol goutte à goutte au moyen d'une ampoule à brome.

240 gr. de subérol nous ont donné 215 gr. d'un mélange d'eau et de subérène. Pour extraire ce carbure, il faut traiter la partie aqueuse par l'éther dans une ampoule à décantation et chasser ce solvant.

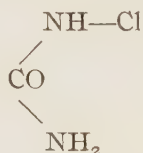
Par distillation nous avons obtenu 177 gr. de subérène pur bouillant à 114° sous 760 mm.

5° Chlorhydrine du subérène ou chloro-2-cycloheptanol-1.



Comme la préparation des chlorhydrines se fait à partir de la monochlorurée, nous étudierons d'abord les conditions de préparation de ce dérivé chloré à l'azote.

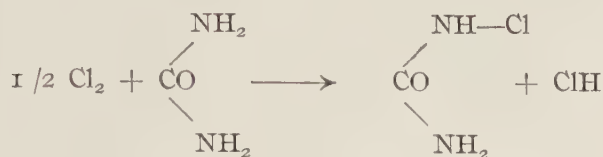
a) Préparation de la monochlorurée.



En 1909, Chattaway (156) obtient pour la première fois des dérivés chlorés à l'azote, en faisant passer un courant de chlore dans une solution d'urée refroidie. L'auteur croit cependant que seul le dérivé dichloré est stable et ne peut isoler la monochlorurée, bien que sa formation soit envisagée.

En 1911, Béhal et Detœuf (157) préparent l'acide cyanurique en utilisant la réaction de Wurtz (158) : action du chlore sec sur l'urée fondue. En outre de l'acide cyanurique, du chlorure d'ammonium, de l'azote et de l'ammoniaque, les auteurs isolent la monochlorurée.

Poursuivant leurs travaux, ces mêmes chimistes isolent la monochlorurée par action du chlore, sur l'urée vers 0°, en présence d'une petite quantité d'eau :



La chlorurée est isolée par cristallisation en refroidissant à l'aide du chlorure de méthyle.

Pour la préparation des chlorhydrines, il n'est pas nécessaire d'utiliser de la chlorurée pure ; c'est pourquoi, Detœuf (159) a mis au point une méthode permettant d'obtenir de premier jet une solution de monochlorurée prête à être utilisée. Il suffit d'opérer en présence de marbre qui absorbe l'acide chlorhydrique dès sa formation.

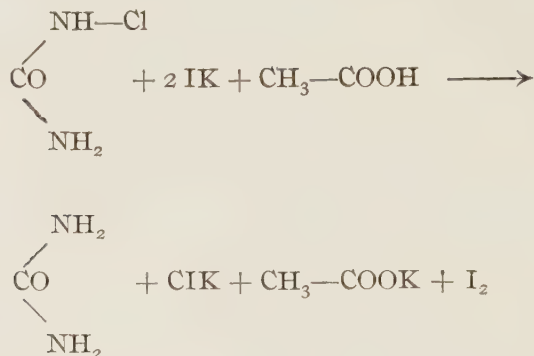
On place dans un flacon taré d'un litre :

Urée	120 gr.
Marbre	60 —
Eau	60 —

Après avoir fait passer un courant de chlore jusqu'à augmentation du poids du flacon de 65 gr., il faut filtrer rapidement sur de la soie de verre. Les proportions ci-dessus donnent généralement une teneur en chlorurée de 200 gr. par litre et l'on étend à 1500 cc. pour avoir une solution de 62 gr. par litre.

Dans la méthode précédente, il y avait formation d'une petite quantité de chlorhydrate d'urée et le milieu était acide à la phtaléine. Ici, au contraire, il n'y a que de la chlorurée qui se titre en mettant en liberté l'iode de l'iodure de potassium en milieu acétique.

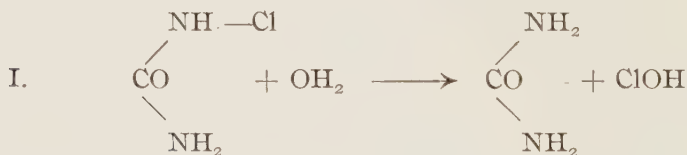
D'après la réaction :



une molécule de chlorurée déplace deux atomes d'iode titrables par l'hyposulfite de sodium.

b) Préparation des chlorhydrines.

La chlorurée réagit normalement sur les liaisons éthylniques en présence d'eau d'après les équations suivantes :



Il se produit de l'acide hypochloreux qui se fixe dès sa formation sur la double liaison pour donner des chlorhydrines.

Pour obtenir cette réaction, la solution d'urée est placée dans un flacon et additionnée de carbure non saturé en proportion équimoléculaire à la quantité de chlorurée employée. On ajoute un excès de carbure d'environ 10 %.

Le tout est agité mécaniquement. L'opération est arrêtée quand la libération de l'iode ne se fait plus qu'à l'état de traces ou quand la chlorurée ne réagit plus.

L'influence de l'acidité du milieu est très importante. En milieu neutre, la réaction nulle au début reste toujours très lente et est incomplète. Dès la mise en train de la réaction le milieu s'acidifie. Un peu d'acide hypochloreux naissant oxyde l'urée à l'état d'acide chlorhydrique qui suffit à provoquer la marche lente de la réaction.

En milieu acide, si l'acidité dépasse 1/10, l'accroissement de la vitesse est très faible par rapport à l'augmentation de cette acidité. Si l'acidité est trop grande, il y a une forte teneur en chlorhydrate d'urée dont l'acide chlorhydrique réagit sur l'acide hypochloreux libéré par la chlorurée pour donner du chlore naissant. La chlorhydrine ainsi obtenue est souillée par la formation de dérivés dichlorés résultant de l'action du chlore sur la double liaison.

Au lieu de l'acide chlorhydrique, il vaut mieux utiliser l'acide acétique qui, facilitant le mélange du carbure avec la solution de chlorurée, accroit la vitesse de réaction en jouant le rôle de dissolvant. De plus, un excès d'acide acétique n'a pas l'inconvénient comme pour l'acide chlorhydrique de donner des produits dichlorés.

On obtient généralement de bons résultats s'il y a une teneur en acide acétique de 50 gr. par litre.

c) Préparation de la chlorhydrine du subérène.

M. Godchot et Mlle Cauquil (160) ont été les premiers à préparer la chlorhydrine du cycloheptène.

Ce corps est un liquide cristallisant partiellement à -23° et bouillant à 98° sous 16 mm.

Cl : trouvé	23,71
calculé pour $C_7H_{13}OCl$	23,90

Mode opératoire :

On place dans un flacon :

1.365 cc. de la solution-mère à 62 gr. de monochlorurée
par litre,

100 gr. d'acide acétique cristallisable,

100 gr. de subérène,

et on agite pendant plusieurs heures. A la fin de la réaction, la libération de l'iode ne se fait plus qu'à l'état de traces et la chlorhydrine plus lourde que l'eau se trouve au fond du flacon.

Il faut alors décanter la partie inférieure et épuiser la solution aqueuse deux ou trois fois à l'éther. La solution éthérée est lavée au moyen d'une solution de bicarbonate de sodium à 5 %, puis à l'eau et séchée sur SO_4Na_2 anhydre.

Après évaporation de l'éther, nous avons obtenu 131 gr. d'extrait éthéré. En soumettant cette chlorhydrine à plusieurs distillations, nous avons obtenu 70 gr. d'un produit bouillant à 98° sous une pression de 16 mm. ayant les propriétés suivantes :

<i>Densité :</i>	D_{23}^{23}	:	1,107
<i>Indice de réfraction :</i>	n_{589}^{23}	:	1,49116

Réfraction moléculaire :

Trouvée :

$$\frac{(n^2-1)M}{(n^2+2)d} = \frac{(1,49116)^2 - 1}{(1,49116)^2 + 2} \times \frac{148,5}{1,107} = 38,86$$

Calculée pour $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OCl}$

$$\text{C} : 2,418 \times 7 = 16,926$$

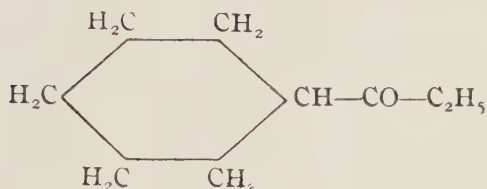
$$\text{H} : 1,1913 = 14,300$$

$$\text{Cl} : 5,967 = 5,967$$

$$\text{O} : 1,525 = \frac{1,525}{38,71}$$

38,71

B. — Préparation de l'éthylcyclohexylcétone.



1° *Par transposition moléculaire.*

a) Action de $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Mg-Br}$ sur la chlorhydrine du subérène.

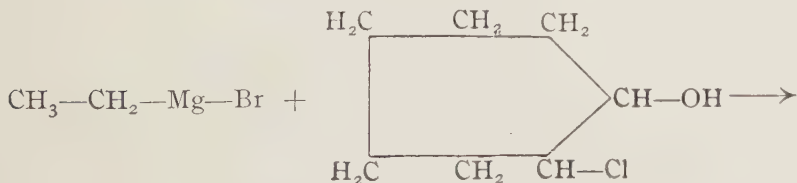
1. Mécanisme de la réaction.

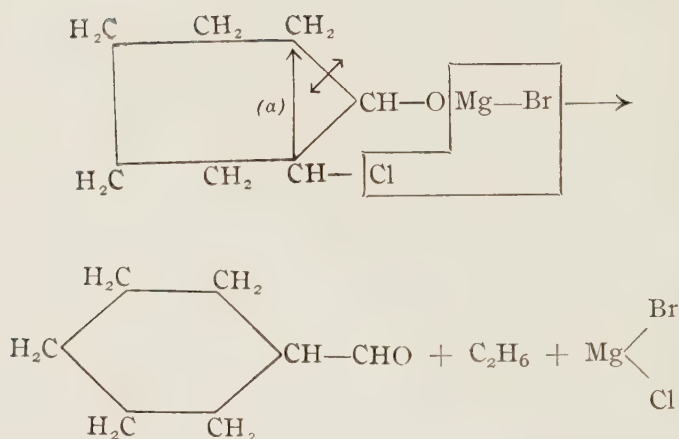
Les différentes phases de la réaction se passent suivant le mécanisme indiqué par M. Tiffeneau à M. Godchot en 1928.

a) Le magnésium réagit sur le bromure d'éthyle pour donner le bromure d'éthylmagnésium :

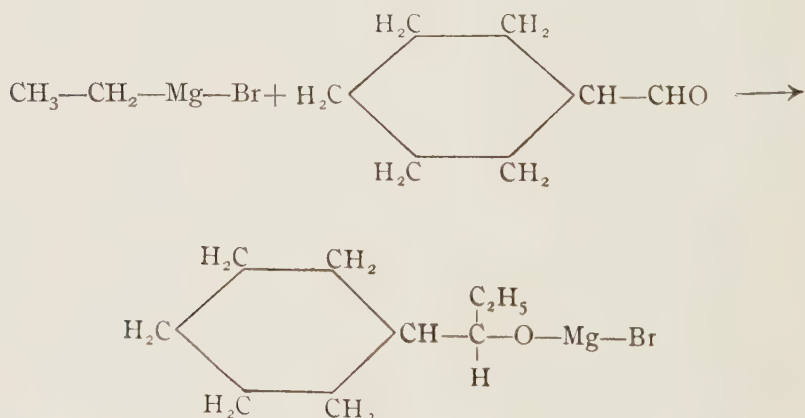


b) Par action d'une première molécule de magnésien, il y a formation transitoire de l'aldéhyde cyclohexanique ou cyclohexylformaldéhyde :

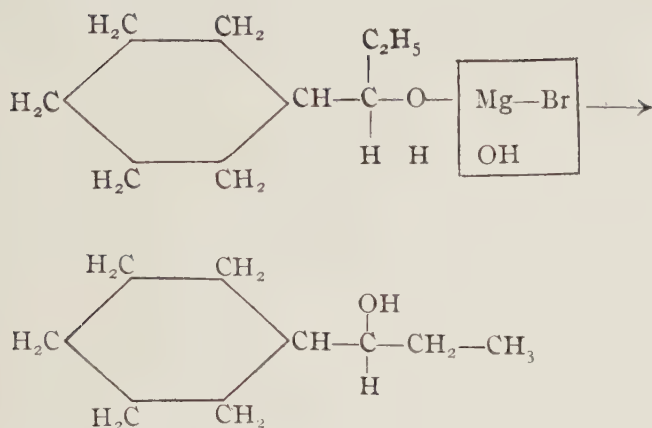




c) Une deuxième molécule de bromure d'éthylmagnésium agit sur l'aldéhyde cyclohexanique pour donner un complexe magnésien :



d) Sous l'action de l'eau acidulée sur le complexe magnésien il y a formation de l'alcool secondaire :



Éthylcyclohexylcarbinol.

2. Réactifs employés :

Chlorhydrique du subérène	46 gr.
Bromure d'éthyle	75 —
Magnésium	16 —

3. Mode opératoire :

On recouvre le magnésium d'éther absolu et on ajoute une trace d'iode pour amorcer la réaction. Le bromure d'éthyle étendu de deux ou trois fois son volume d'éther absolu est placé dans une ampoule à brome (cf. fig. 2). La réaction s'amorce facilement. Il faut ensuite laisser tomber le bromure en quantité suffisante pour entretenir la réaction. Quand les composés mis en présence ne réagissent plus, on chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution complète du magnésium.

Après avoir refroidi jusqu'à disparition des vapeurs d'éther, on ajoute goutte à goutte la chlorhydrique diluée dans plusieurs fois son volume d'éther absolu. Il faut agiter et refroidir le

ballon par un courant d'eau glacée. Il ne reste plus qu'à chauffer ensuite au bain-marie pendant une demi-heure environ et à laisser au repos pendant quelques heures.

On chasse l'éther en chauffant avec précaution. A la fin de la distillation de ce solvant, il se produit une fusion pâteuse du complexe magnésien. Il y a un grand dégagement de chaleur et c'est à ce moment que se produit la transposition moléculaire. On continue à chauffer jusqu'à ce que la masse ne réagisse plus.

On ajoute de la glace pilée et de l'acide chlorhydrique à 50 % jusqu'à dissolution totale de la magnésie, tout en maintenant le ballon dans la glace.

Après extraction à l'éther et plusieurs distillations, nous avons obtenu 20 gr. d'éthylcyclohexylcarbinol bouillant à 95-96° sous 14 mm. et doué des propriétés suivantes :

<i>Densité :</i>	d_{22}^{22}	:	0,9157
	d_4^{22}	:	0,9137
<i>Indice de réfraction :</i>	$n_{589}^{22} : 43^{\circ}34'$	:	1,46473
<i>Réfraction moléculaire :</i>			

Trouvée :

$$\frac{(n^2-1)M}{(n^2+2)d} = \frac{(1,46473)^2-1}{(1,46473)^2+2} \times \frac{142}{0,9157} = \mathbf{42,84}$$

Calculée pour $C_9H_{18}O$:

C	:	2,418x9	=	21,762	
H	:	1,1x18	=	19,800	
O	:	1,525	=	1,525	
				43,087	43,087

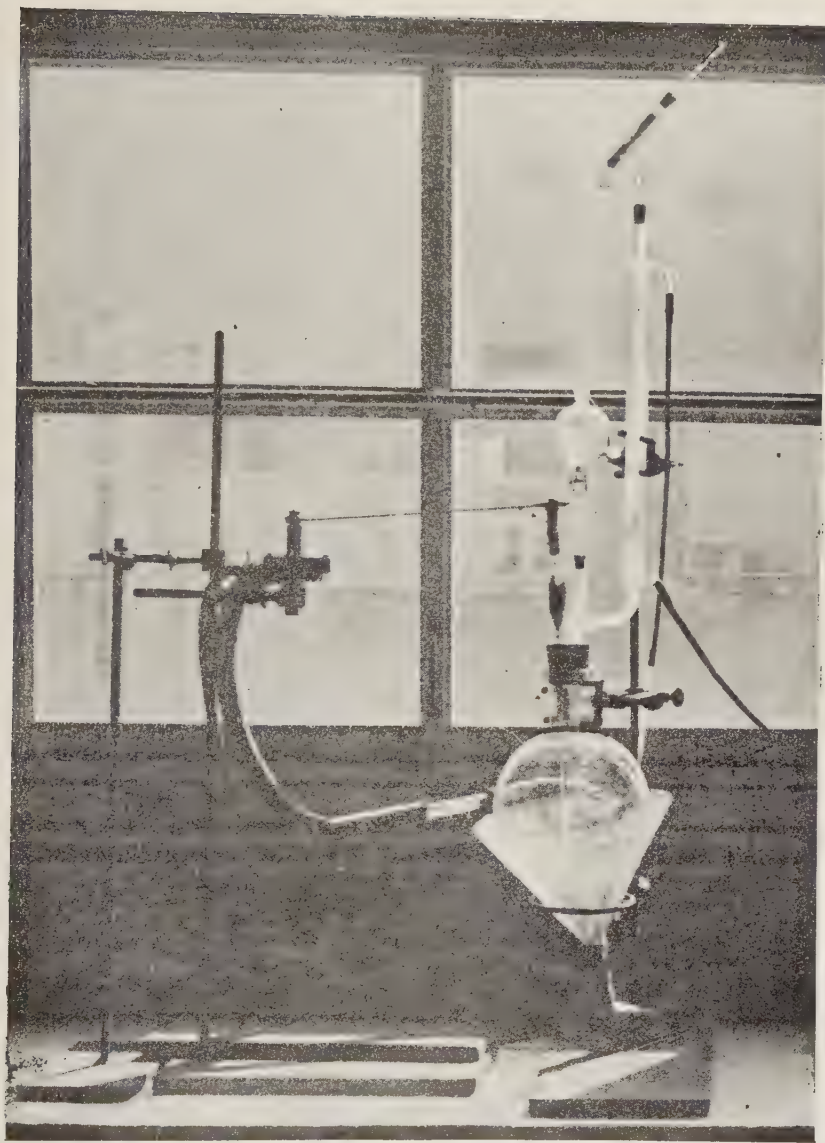


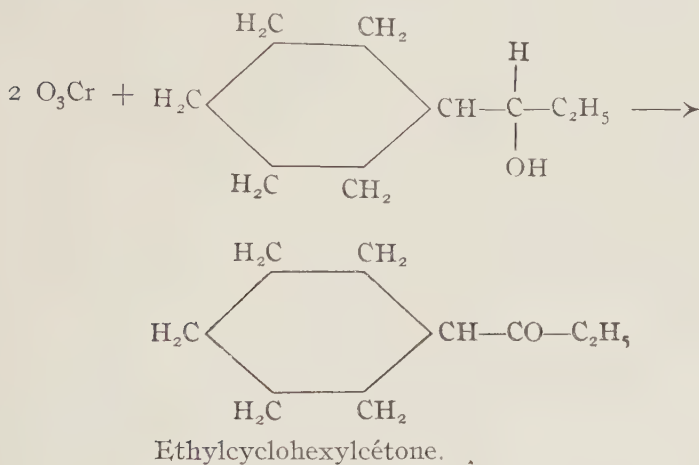
FIG. II

Appareil pour réactions de Grignard.

b) Oxydation de l'éthylcyclohexylcarbinol.

1. Préparation.

Cette oxydation se fait en milieu acétique au moyen de l'anhydride chromique :



On met dans une fiole conique 10 gr. d'alcool et de l'acide acétique. Après avoir chauffé au bain-marie, on ajoute petit à petit 5 gr. d'anhydride chromique dissous dans le minimum d'eau et additionné d'acide acétique pour rendre le milieu homogène.

Après extraction à l'éther et distillation dans le vide, nous avons obtenu 5 gr. de cétone bouillant à 85° sous une pression de 15 mm.

2. Propriétés physiques.

Densité :	D_{21}^{21}	:	0,9149
	D_4^{21}	:	0,9131
Indice de réfraction :	n_{589}^{21}	:	1,45267

Réfraction moléculaire :

Trouvée :

$$\frac{(n^2-1)M}{(n^2+2)d} = \frac{(1,45267)^2-1}{(1,45267)^2+2} \times \frac{140}{0,9149} = 41,33$$

Calculée pour $C_9H_{16}O$:

$$C : 2,418 \times 9 = 21,762$$

$$H : 1,1 \times 16 = 17,600$$

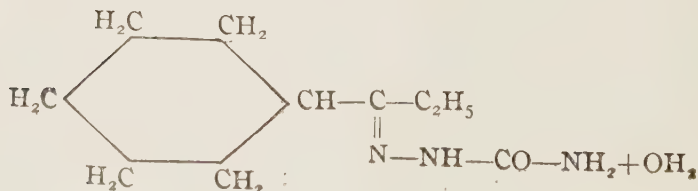
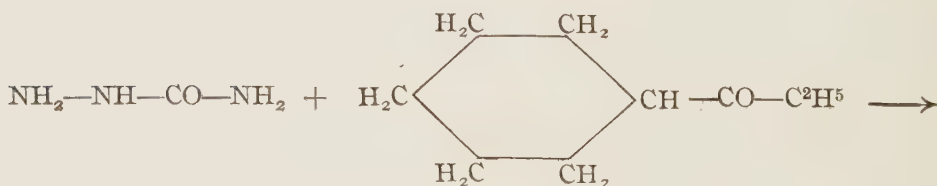
$$O : 2,211 = \underline{2,211}$$

$$41,573$$

$$41,573$$

3. Préparation de la semicarbazone de l'éthylcyclohexylcétone.

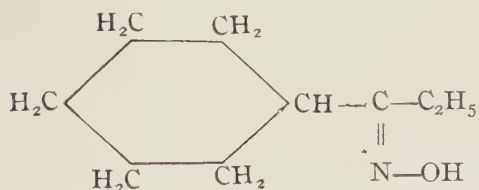
La semicarbazide agit sur la cétone pour donner la semicarbazone :



On prépare deux solutions : l'une A renferme 8 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 16 gr. d'acétate de sodium dissous dans un minimum d'eau ; l'autre B, est constituée par 4 gr. de cétone diluée avec de l'alcool pour avoir un milieu plus homogène.

On met la solution A au bain-marie et on y ajoute la solution B petit à petit, en agitant. Au bout de trois-quarts d'heure, le produit de réaction précipite par l'eau et la réaction est terminée. Il faut alors diluer avec beaucoup d'eau et laisser reposer. Après essorage et cristallisation dans l'alcool, nous avons obtenu un produit qui fond à 149-150° et qui est la semicarbazone de l'éthylcyclohexylcétone.

4. Préparation de l'oxime de l'éthylcyclohexylcétone.

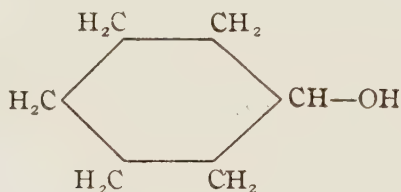


Nous avons obtenu ce dérivé sous forme de beaux cristaux fusibles à 72°.

2° Préparation de l'éthylcyclohexylcétone par oxydation de l'alcool obtenu en faisant réagir le bromure de cyclohexylmagnésium sur l'aldéhyde propylique normal.

Pour réaliser cette préparation, il nous a fallu purifier le cyclohexanol du commerce avant de préparer le bromure de cyclohexyle.

Purification du cyclohexanol.



545 gr. de cyclohexanol commercial soumis à la distillation nous ont donné 320 gr. de produit bouillant à 160°. Baeyer(161) donne comme point d'ébullition corrigé 160-161°, tandis que Markownikow (162) admet 160°,5.

Nous avons trouvé les propriétés physiques suivantes :

<i>Densité :</i>	D_{20}^{20}	:	0,94608
	D_4^{20}	:	0,9444

Indice de réfraction :

$n_{589}^{20} : 43^{\circ}33'' :$	1,46482
$n_{436}^{20} : 45^{\circ}50' : 1,45116$	
	$\frac{2455}{1,47571}$
	1,47571

Dispersion spécifique :

$$\frac{n_{436}^{20} - n_{589}^{20}}{\text{densité}} = \frac{1,47571 - 1,46482}{0,94608} = 115 \times 10^{-5}$$

Réfraction moléculaire :

Trouvée :

$$\frac{(n^2-1)M}{(n^2+2)d} = \frac{(1,46482)^2-1}{(1,46482)^2+2} \times \frac{100,1}{0,94608} = 29,24$$

Calculée pour $C_6H_{12}O$:

$$C : 2,418 \times 6 = 14,508$$

$$H : 1,1 \times 12 = 13,200$$

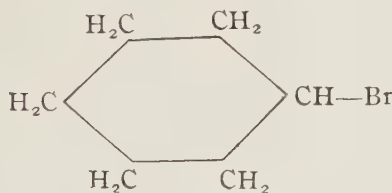
$$O : 1,525 = 1,525$$

$$\hline 29,233$$

$$29,233$$

Ces propriétés sont celles qu'ont indiqué Mentchutkine (162) et Zelinski (164) : $d_4^{22} : 0,9471$; $n_{589}^{22} : 1,4650$

Préparation du bromure de cyclohexyle :



Baeyer (165) a réalisé pour la première fois la transformation du cyclohexanol en bromure de cyclohexyle en chauffant cet alcool avec de l'acide bromhydrique en vase clos. Freundler (166) a préparé ce produit en faisant agir le tribromure de phosphore sur l'hexahydrobenzol.

Nous avons employé la méthode que Darzens (communication inédite) avait indiquée à Wahl et Mayer (167).

Notons cependant que postérieurement à la publication de ces deux auteurs, Faworski et Borgman (168) ont décrit le même procédé.

Mode opératoire : on chauffe au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, 300 gr. de cyclohexanol, avec un excès, soit 375 gr. d'acide bromhydrique fumant de densité 1,7-1,8. La solution d'abord homogène, se sépare en deux couches. Au bout de deux ou trois heures, quand la couche surnageante n'augmente plus, on verse dans l'eau et on extrait à l'éther après refroidissement.

Après avoir chassé l'éther, on distille dans le vide. Il passe d'abord un peu de cyclohexène et il distille ensuite du bromure de cyclohexyle parfaitement pur, bouillant à 65° sous 22 mm. ou à 56° sous 13 mm. Le rendement est de 375 gr., soit environ 80 % de la théorie.

Comme le point d'ébullition du cyclohexanol est voisin de celui du bromure (160° au lieu de 162° à la pression atmosphérique), il faut vérifier sa pureté en déterminant ses propriétés physiques.

<i>Densité :</i>	d_{20}^{20}	:	1,3302
	d_4^{20}	:	1,3278
<i>Indice de réfraction :</i>	$n_{589}^{20} : 38^{\circ}43'$	:	1,49306
	$n_{436}^{20} : 40^{\circ}33'$	:	1,48249
			2404
			1,50653
			1,50653

Réfraction moléculaire :

Trouvée :

$$\frac{(n^2-1)M}{(n^2+2)d} = \frac{(1,49306)^2-1}{(1,49306)^2+2} \times \frac{162,92}{1,3302} = \mathbf{35,60}$$

Calculée pour $C_6H_{11}Br$:

C	: 2,418x6	: 14,508	
H	: 1,115x11	: 12,265	
Br	: 8,865	: 8,865	
		35,638	35,638

Dispersion spécifique :

$$\frac{n_{436}^{20} - n_{589}^{20}}{\text{densité}} = \frac{1,50603 - 1,49306}{1,3302} = 101 \times 10^{-5}$$

Ces propriétés sont pratiquement celles que nous avons déterminées sur le bromure de cyclohexyle fourni par la maison Poulenc :

Densité : d_{22}^{22} : **1,332**

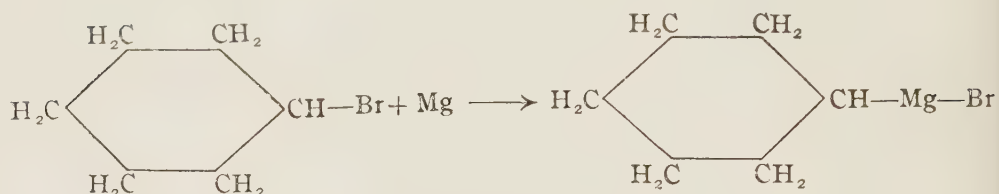
Indice de réfraction : n_{589}^{20} : **1,49133**

Réfraction moléculaire trouvée : **35,44**

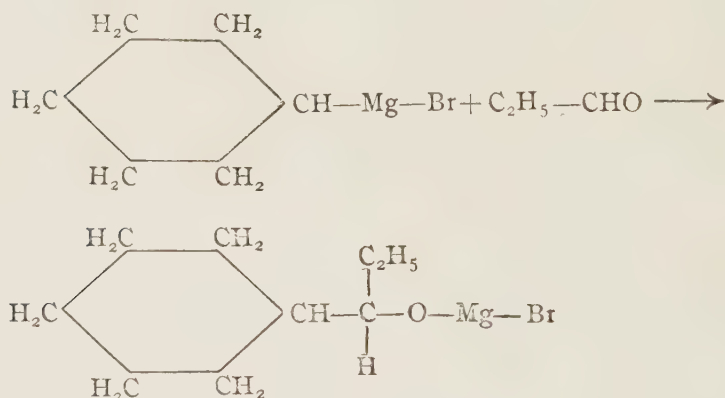
a) Préparation de l'éthylcyclohexylcarbinol par action du bromure de cyclohexylmagnésium sur l'aldéhyde propylique normal.

Hell et Schaal (169) préparent cet alcool en faisant agir l'aldéhyde propylique normal sur l'iodure de cyclohexylmagnésium. Nous avons employé la même méthode de préparation en utilisant le bromure de cyclohexyle au lieu de l'iodure.

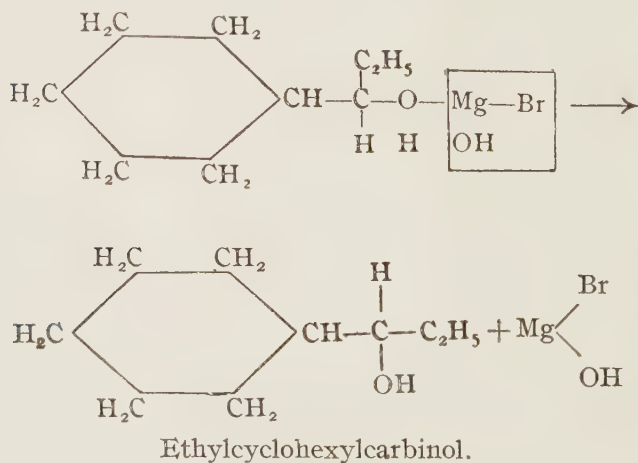
a) Préparation du bromure de cyclohexylmagnésium :



b) Condensation de l'aldéhyde propylique :



c) Décomposition de l'organomagnésien par l'eau acidulée :



Réfraction moléculaire :

Trouvée :

$$\frac{(n^2-1)M}{(n^2+2) d} = \frac{(1,46592)^2-1}{(1,46592)^2+2} \times \frac{142,14}{0,9142} = 43,05$$

Calculée :

43,08

Dispersion spécifique :

$$\frac{n_{436}^{20} - n_{589}^{20}}{\text{densité}} = \frac{1,47643 - 1,46592}{0,9141} = 115 \times 10^{-5}$$

Viscosité à 25° :

$$\eta = Kdt = 0,00179 \times 0,9109 \times 51 = 831 \times 10^{-5}$$

Fluidité Barbey :

$$F = \frac{48,5 d}{\eta} = \frac{K^0}{t} = \frac{27094}{51} = 531$$

Fluidité absolue :

$$\zeta = \frac{1}{\eta} = \frac{1}{831 \times 10^{-5}} = 120,3$$

Tension superficielle à 20° (tensiomètre) : $\gamma =$ **35,7**

Parachor :

Trouvé :

$$P = \gamma^{1/4} \frac{M}{d} = \frac{35,7^{1/4} \times 142,14}{0,9142} = \mathbf{380,29}$$

Calculé pour $C_9H_{18}O$:

C	: 4,8 × 9	: 43,20	
H	: 17,1 × 18	: 307,80	
O	: 20,00	: 20,00	
Cycle	: 6,10	: 6,10	
		377,10	377,10

Préparation des dérivés de l'éthylcyclohexylcarbinol.

Nous avons essayé de préparer les trois dérivés suivants :

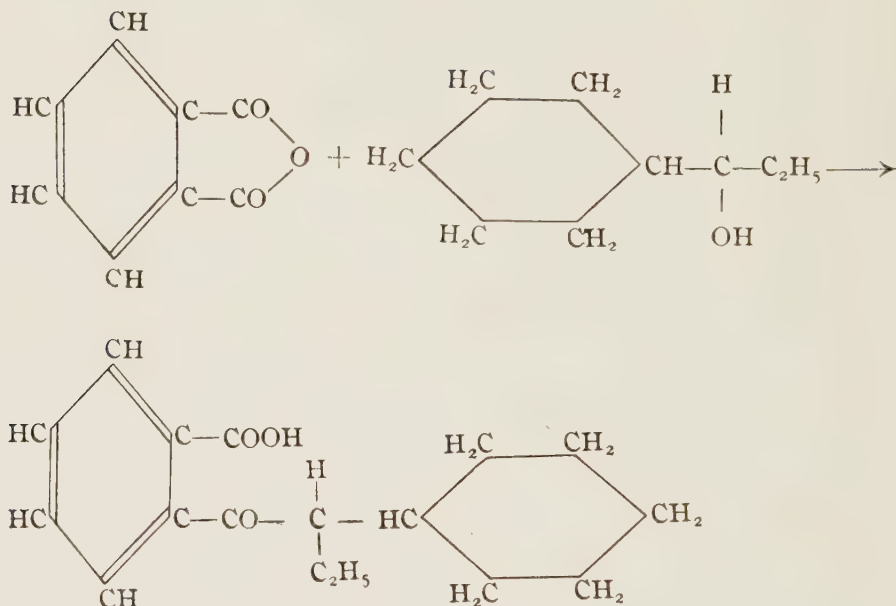
1° Phtalate acide.

2° Phényluréthane.

3° Paranitrobenzoate.

1° Phtalate acide.

Réactions :



Mode opératoire.

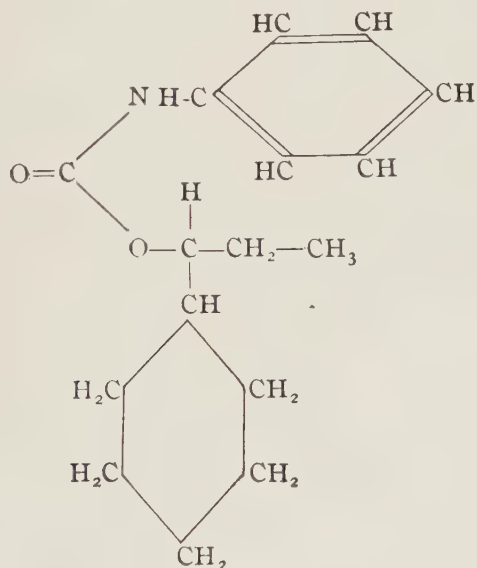
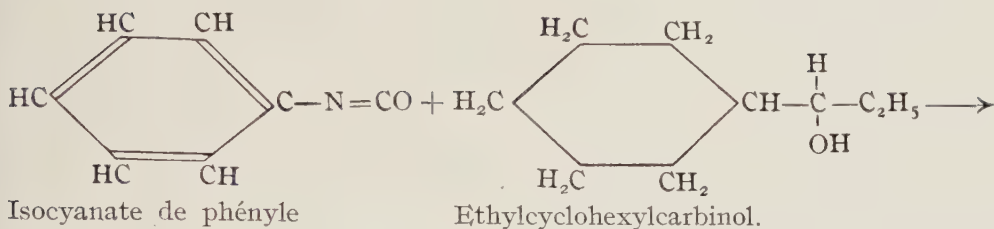
5 gr. d'anhydride phtalique, 3,5 gr. d'éthylcyclohexylcarbinol et 3 gr. de pyridine sont chauffés vers 130-140° pendant 7 heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Il faut éviter de trop chauffer car il y aurait déshydratation et transformation de l'alcool en carbure.

Après extraction et essai de cristallisation infructueux, nous avons adopté une méthode légèrement différente de celle que nous venons de mentionner : on chauffe dans un tube scellé pendant 24 heures de 130-140°, 7 gr. d'éthylcyclohexylcarbinol et 10 gr. d'anhydride phtalique.

Nous obtenons encore un produit huileux qui après dissolution dans plusieurs solvants donne un produit mal cristallisé fusible à 83°.

2° Phényluréthane.

Réactions :



Phényluréthane de l'éthylcyclohexylcarbinol.

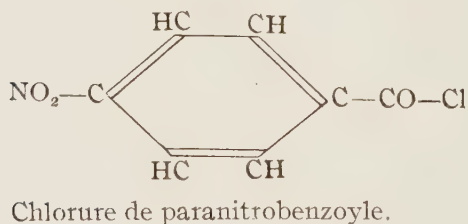
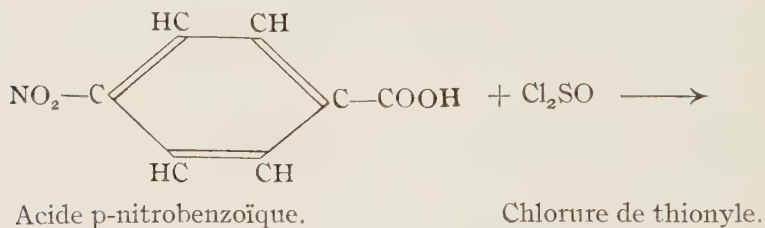
Mode opératoire.

Dans une fiole conique surmontée d'un réfrigérant à reflux on chauffe au bain-marie 3 gr. d'isocyanate de phényle et 3 gr. d'éthylcyclohexylcarbinol. On précipite par l'éther de pétrole anhydre. On filtre et lave plusieurs fois à l'éther de pétrole jusqu'à élimination de l'odeur de l'isocyanate de phényle. Après dissolution dans l'alcool absolu, on n'obtient qu'un produit huileux.

3° Paranitrobenzoate.

I. Préparation du chlorure de l'acide paranitrobenzoïque d'après la méthode de Meyer (173).

Réactions :



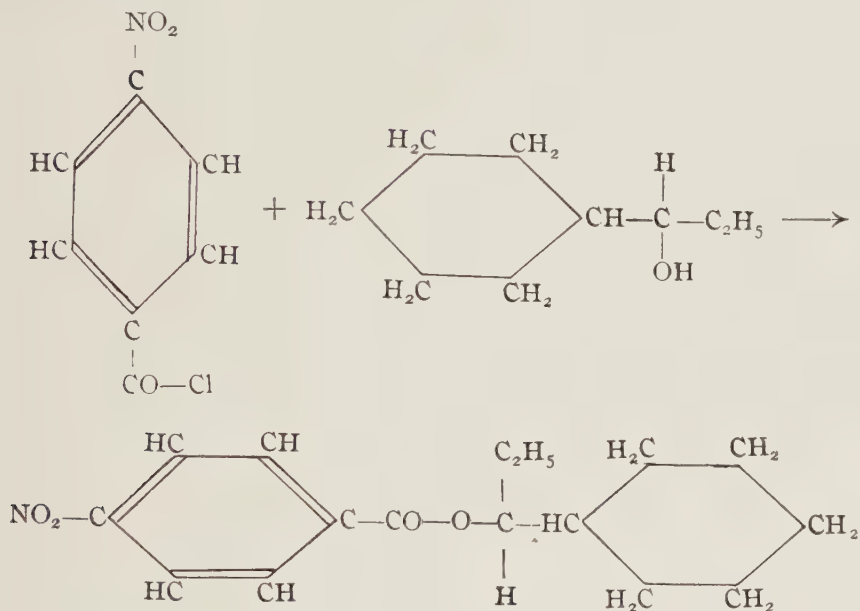
Mode opératoire.

On fait tomber au moyen d'une ampoule à brome 200 gr. de chlorure de thionyle sur 70 gr. d'acide p-nitrobenzoïque. On chauffe au bain-marie pendant 24 heures en ajoutant 100 gr. de chlorure de thionyle. L'excès de chlorure de thionyle est ensuite distillé sous pression réduite. Le chlorure de paranitrobenzoyle est précipité par la ligroïne.

Après avoir essoré rapidement, on place le produit sous une cloche contenant SO_4H_2 et HOK . On enlève les dernières traces de ligroïne en faisant le vide. Nous obtenons ainsi le chlorure de paranitrobenzoyle fusible à 75° .

II. Préparation du paranitrobenzoate de l'éthylcyclohexylcarbinol.

Réactions :



Mode opératoire.

3,5 gr. de chlorure de paranitrobenzoyle sont dissous dans 25 cc. de benzène anhydre. On ajoute 2,5 gr. d'éthylcyclohexylcarbinol et 4 gr. de pyridine sèche. Il y a dégagement de chaleur. On chauffe au bain-marie. Si le chlorure de paranitrobenzoyle n'est pas entièrement dissous, on ajoute du benzène.

Au bout de 4-5 heures, on ajoute de l'éther anhydre. Le chlorhydrate de pyridine précipite. La solution éthérobénzoïque est lavée à l'acide chlorhydrique étendu, puis à la soude étendue (le chlorure de paranitrobenzoyle qui n'a pas réagi est transformé en paranitrobenzoate de sodium soluble dans l'eau). Après lavage à l'eau, on sèche sur le sulfate de sodium anhydre et on chasse l'éther.

A la suite de plusieurs essais de cristallisation dans l'alcool méthylique ou dans l'éther absolu, nous avons obtenu un produit huileux.

b) Oxydation de l'éthylcyclohexylcarbinol.

En 1897, Scharwin (170) prépare l'éthylcyclohexylcétone ou hexahydropropiophénone, en faisant agir le chlorure de l'acide hexahydrobenzoïque sur le zinc-éthyle. Les meilleures conditions de rendement sont obtenues par réaction de deux molécules de zinc-éthyle pour une molécule de chlorure d'acide. Cette cétone est liquide, bout à 195° sous la pression atmosphérique, et ne se combine pas au bisulfite de sodium.

Hell et Schaal (171) préparent cette cétone en traitant l'éthylcyclohexylcarbinol dissous dans l'acide acétique jusqu'à ce que la couleur brun-verdâtre du milieu réactionnel devienne franchement verte. Ils obtiennent ainsi un produit qui bout à 196° sous la pression atmosphérique.

Meerwein (172) prépare cette même cétone par l'action de l'acide oxalique sur l'oxypropylcyclohexanol et obtient un produit bouillant à 196° sous la pression atmosphérique et à 88-89° sous 19 mm.

Par oxydation chromique de l'éthylcyclohexylcarbinol, nous avons obtenu 77 gr. d'une cétone que nous avons voulu purifier en la régénérant de sa semicarbazone. Nous avons ainsi obtenu 60 gr. de semicarbazone fondant à 149-150°.

Traitée par trois fois son poids d'acide oxalique, cette semicarbazone donne 50 gr. d'éthylcyclohexylcétone bouillant à 83-84° sous 13 mm.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE :

C % H %

Trouvé : Substance ; OH₂ CO₂

I. 0,1665 gr. ; 0,1710 gr. ; 0,4639 gr. ; **76,45 ; 11,48**

II. 0,1638 — 0,1693 — 0,4637 — **77,20 ; 11,48**

Calculé pour C₉H₁₆O :

77,14 ; 11,42

<i>Densité :</i>	D_{20}^{20}	:	0,9122
	D_4^{20}	:	0,9106
<i>Indice de réfraction :</i>	$n_{589}^{20} : 45^{\circ}49'$	:	1,45126
	$n_{436}^{20} : 48^{\circ}13'$	:	1,43680
			$\frac{2477}{1,46157}$
			1,46157

Réfraction moléculaire :

Trouvée :

$$\frac{(n^2-1)M}{(n^2+2)d} = \frac{(1,45126)^2-1}{(1,45126)^2+2} \times \frac{140,13}{0,9122} = \mathbf{41,39}$$

Calculée :

41,57

Dispersion spécifique :

$$\frac{n_{436}^{20} - n_{589}^{20}}{\text{densité}} = \frac{1,46157 - 1,45126}{0,9122} = \mathbf{113 \times 10^{-5}}$$

Viscosité à 25° :

$$\eta = Kdt = 0,00179 \times 0,9107 \times 11 = \mathbf{148 \times 10^{-5}}$$

Fluidité Barbey :

$$F = \frac{48,5 d}{\eta} = \frac{K_o}{t} = \frac{27094}{9} = \mathbf{3010,4}$$

Fluidité absolue :

$$\varphi = \frac{1}{\eta} = \frac{1}{148 \times 10^{-5}} = \mathbf{67,56}$$

Tension superficielle à 20° (tensiomètre) : $\gamma =$ **33,0**

Parachor :

Trouvé :

$$P = \gamma^{1/4} \frac{M}{d} = \frac{(33,0)^{1/4} \times 140,12}{0,9122} = \mathbf{363,05}$$

Calculé pour $C_9H_{16}O$:

$$C : 4,8 \times 9 = 43,20$$

$$H : 17,1 \times 16 = 273,60$$

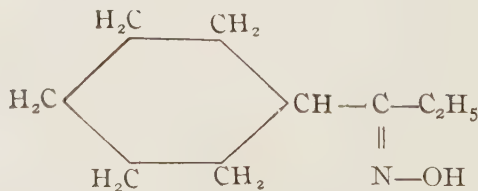
$$O : 20,00 = 20,00$$

$$\triangle : 23,20 = 23,20$$

$$\text{Cycle} : 6,10 = 6,10$$

$$366,10 = \mathbf{366,10}$$

Nous avons voulu préparer l'oxime de l'éthylcyclohexyl-cétone.



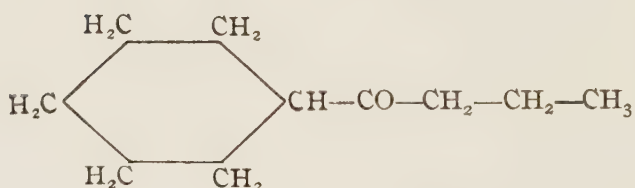
On dissout 10 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 10 gr. d'acétate de sodium dans très peu d'eau et on ajoute 2 gr. de cétone diluée dans l'alcool absolu. On chauffe au bain-marie pendant deux heures.

En précipitant par l'eau, on obtient un produit huileux que l'on extrait à l'éther. Les 12 gr. d'extrait étheré contiennent un peu d'alcool que l'on sépare par distillation. On obtient ainsi 4 gr. d'oxime qui se présente sous forme de beaux cristaux fusibles à 72° .

*
* *

Nous voyons donc qu'en faisant agir $C_2H_5-Mg-Br$ sur le chloro-2-cycloheptanol-1, nous obtenons l'éthylcyclohexylcarbinol qui, par oxydation fournit l'éthylcyclohexylcétone identique à celle obtenue en oxydant l'alcool préparé par action du bromure de cyclohexylmagnésium sur l'aldéhyde propylique normal. De plus, la semicarbazone et l'oxime provenant de la cétone préparée par les deux voies différentes ont exactement le même point de fusion, soit en les examinant séparément, soit en étudiant leur mélange.

C. — Préparation de la propylcyclohexylcétone.



1° Par transposition moléculaire.

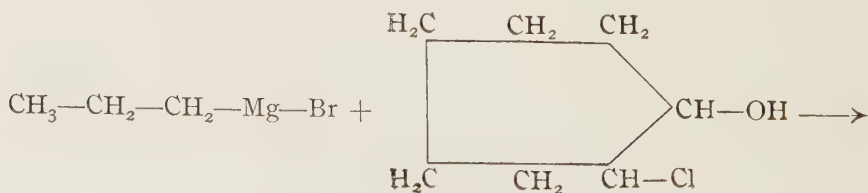
a) Action de $\text{C}_3\text{H}_7\text{-Mg-Br}$ sur la chlorhydrine du subérène.

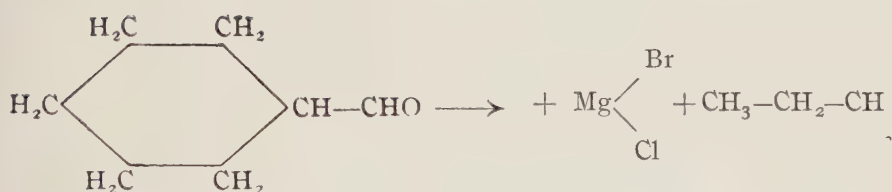
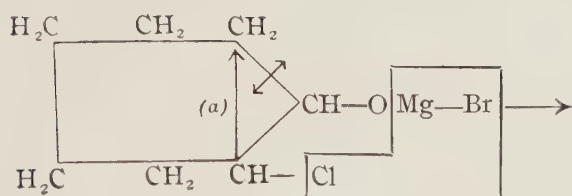
Réactions :

a) Formation de l'alcoylmagnésien :

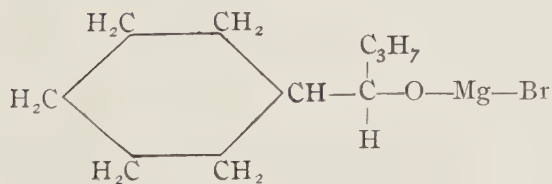
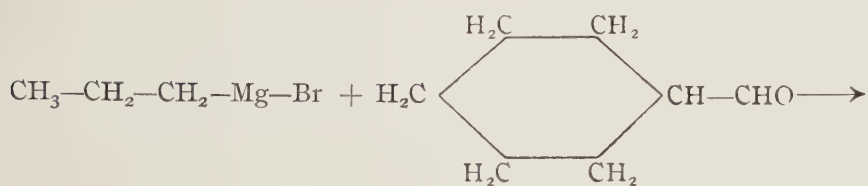


b) Formation transitoire de l'aldéhyde cyclohexanique par action d'une molécule d'alcoylmagnésien :

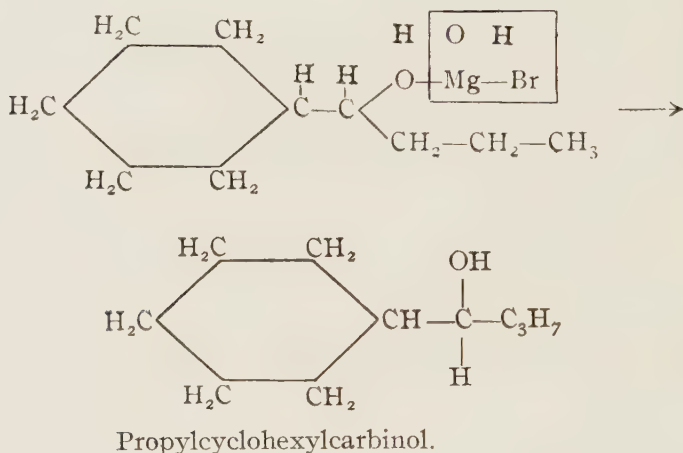




c) Action d'une deuxième molécule de bromure de propyl-magnésium pour former un complexe magnésien :



d) Formation de l'alcool secondaire par action de l'eau acidulée :



Réactifs employés :

Chlorhydrine du subérène : 45 gr.

Bromure de propyle : 73 gr.

Magnésium : 16 gr.

Mode opératoire : Cf page 145.

Les 60 gr. d'extrait étheré provenant de la réaction de Grignard nous ont donné 22 gr. de propylcyclohexylcarbinol doué des propriétés suivantes :

Densité : D_{22}^{22} : 0,9065

D_4^{22} : 0,9045

Indice de réfraction : n_{589}^{22} : 43°55' : 1,46265

Réfraction moléculaire :

Trouvée :

$$\frac{(n^2-1)M}{(n^2+2) d} = \frac{(1,46265)^2-1}{(1,46265)^2+2} \times \frac{156}{0,9065} = 47,37$$

Calculée pour $C_{10}H_{20}O$:

C	:	2,418x10	=	24,180	
H	:	1,1x20	=	22,000	
O	:	1,525	=	<u>1,525</u>	
				47,705	47,705

b. — Oxydation du propylcyclohexylcarbinol.

Par oxydation chromique (10 gr. d'alcool et 8 gr. de O_3Cr) en milieu acétique, nous préparons un liquide bouillant à 94° sous 13 mm. et ayant les propriétés physiques suivantes :

Densité : D_{20}^{20} : **0,9022**

D_4^{20} : **0,9006**

Indice de réfraction : n_{589}^{20} : $45^\circ 42'$: **1,45197**

Réfraction moléculaire :

Trouvée :

$$\frac{(n^2-1)M}{(n^2+2)d} = \frac{(1,45197)^2-1}{(1,45197)^2+2} \times \frac{154,14}{0,9022} = 46,08$$

Calculée pour $C_{10}H_{18}O$:

C : 2,418x10 : 24,180

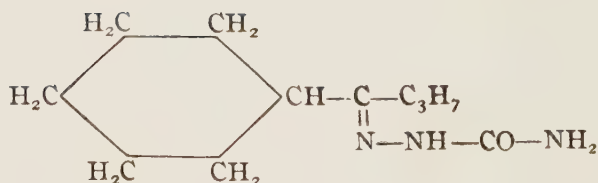
H : 1,1x18 : 19,800

f(ö) : 2,211 : 2,211

46,191

46,191

Semicarbazone.



Après avoir fait réagir 4 gr. de propylcyclohexylcarbinol, 8 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 16 gr. d'acétate de sodium, nous avons obtenu par cristallisation dans l'alcool un produit fusible à 154°.

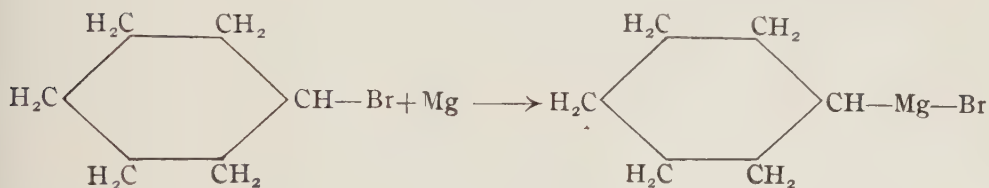
2° Préparation de la propylcyclohexylcétone par oxydation de l'alcool obtenu en faisant réagir le bromure de cyclohexylmagnésium sur l'aldéhyde butylique normal.

a) Préparation du propylcyclohexylcarbinol.

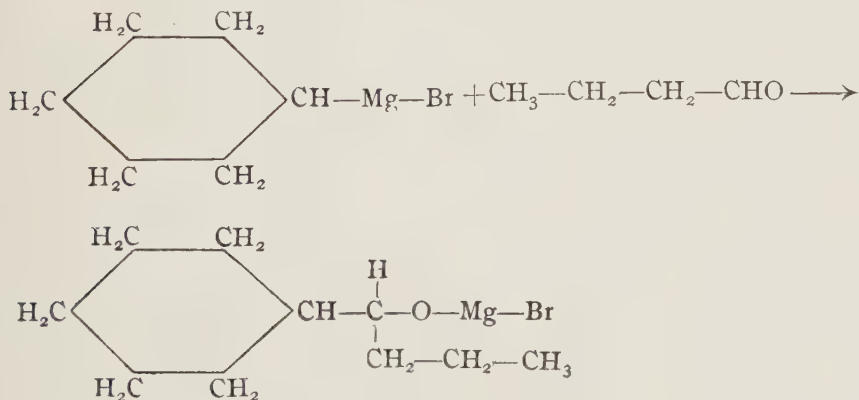
Comme nous l'avons déjà dit (173), cet alcool a été à notre connaissance préparé par nous pour la première fois en 1935.

Réactions.

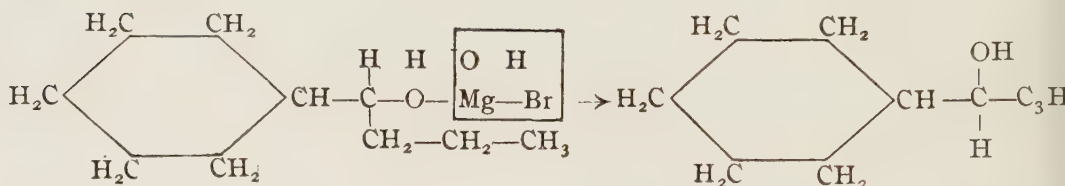
a) Préparation du bromure de cyclohexylmagnésium :



b) Action de l'aldéhyde butylique normal pour former un complexe magnésien :



c) Libération de l'alcool secondaire par action de l'eau acidulée :



Réactifs employés :

Bromure de cyclohexyle	135 gr.
Aldéhyde butylique normal	46 gr.
Magnésium	17 gr.

En utilisant le mode opératoire décrit à la page 145, nous avons obtenu 132 gr. d'extract éthéré qui, soumis au fractionnement à la colonne Vigreux, nous a donné 84 gr. de propylcyclohexylcarbinol bouillant à 106° sous 13 mm.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE :

			C %	H %
Trouvé : Substance	OH ₂	CO ₂		
I.	0,1423 gr.	0,1640 gr.	0,4015 gr.	76,95 12,80
II.	0,1658 gr.	0,1915 gr.	0,4665 gr.	76,73 12,83
Calculé pour C ₁₀ H ₂₀ O :				76,92 12,82

Densité : D_{20}^{20} : **0,9067**

D_4^{20} : **0,9051**

Indice de réfraction : n_{589}^{20} : $43^{\circ}48'$: **1,46334**

n_{436}^{20} : $46^{\circ}10'$: **1,47374**

Réfraction moléculaire :

Trouvée .

$$\frac{(n^2-1)M}{(n^2+2) d} = \frac{(1,46334)^2-1}{(1,46334)^2+2} \times \frac{156,16}{0,9067} = \mathbf{47,46}$$

Calculée **47,70**

Dispersion spécifique :

$$\frac{n_{436}^{20} - n_{589}^{20}}{\text{densité}} = \frac{1,47374 - 1,46334}{0,9067} = \mathbf{115 \times 10^{-5}}$$

Viscosité à 25° :

$$\eta = Kdt = 0,00179 \times 0,9048 \times 104,8 = \mathbf{1697 \times 10^{-5}}$$

Fluidité Barbey :

$$F = \frac{48,5d}{\eta} = \frac{K_o}{t} = \frac{27904}{104,8} = 258,5$$

Fluidité absolue :

$$\varphi = \frac{1}{\eta} = \frac{1}{1697 \times 10^{-5}} = 58,9$$

Tension superficielle à 20° (tensiomètre) : $\gamma =$ 35,0

Parachor :

Trouvé :

$$P = \gamma^{1/4} \frac{M}{d} = \frac{(35,)^{1/4} \times 156,16}{0,9067} = 418,90$$

Calculé pour $C_{10}H_{20}O$:

C	:	$4,8 \times 10$	=	48,00	
H	:	$17,1 \times 20$	=	342,00	
O	:	20,00	=	20,00	
Cycle	:	6,10	=	6,10	
				416,10	416,10

N.-B. — Nous avons essayé de préparer le phtalate acide et la phényluréthane, mais nous avons toujours obtenu des produits huileux.

b) Oxydation du propylcyclohexylcarbinol pour préparer la propylcyclohexylcétone ou hexahydrobutyrophénone.

Simonis et Arand (174) ont étudié l'action des organomagnésiens sur les acides ou leurs sels alcalins.

La formation des cétones par action des organomagnésiens sur les chlorures d'acides ou les anhydrides a été signalée pour la première fois par Tessier et Grignard. Fournier (175) a ensuite utilisé cette réaction comme méthode de préparation en opérant à basse température.

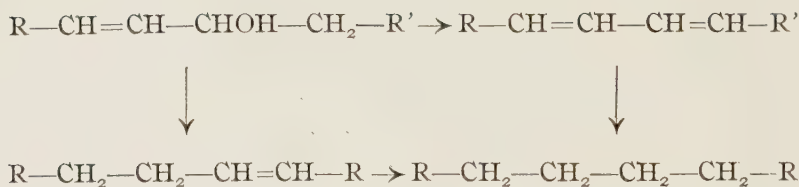
G. Darzens et H. Rost (176) font remarquer que cette méthode sans grande valeur pour la préparation des cétones cycliques et aromatiques, donne des résultats intéressants en série alicyclique. Le chlorure d'acide, préparé par action de SOCl_2 sur l'acide, est dilué dans son poids d'éther absolu et refroidi à -10° . La cétone ainsi préparée renferme toujours une petite quantité d'alcool tertiaire provenant de l'action secondaire du dérivé organomagnésien sur la cétone.

L'acide hexahydrobenzoïque donne un chlorure d'acide liquide, fumant à l'air, que l'on distille sous pression réduite. Soumis à l'action de $\text{C}_3\text{H}_7\text{—Mg—Br}$, il donne le n-butyrylcyclohexane ou propylcyclohexylcétone distillant à 94° sous 13 mm. et donnant une semicarbazone fusible à $153\text{--}154^\circ$.

Par hydrogénation des alcools éthyléniques, Roger Douris (177) essaie d'obtenir les cétones correspondantes par un processus de réaction équivalent à une véritable isomérisation :



Il y a ainsi formation de la propylcyclohexylcétone à partir du propénylcyclohexylcarbinol. Cette réaction donne aussi naissance aux carbures saturés correspondant aux alcools employés, ce qui permet de supposer qu'à côté de la transformation en cétone par déshydrogénation, il y a aussi modification, soit de l'alcool primitif, soit de l'alcool saturé en carbure diéthylénique ou en carbure monoéthylénique qui fixeraient ensuite de l'hydrogène :



L'auteur trouve que la première opinion doit l'emporter car les alcools éthyliques se déshydratent partiellement lorsqu'on les soumet à la distillation à feu nu. L'expérience se réalise en faisant passer l'alcool éthylique à la température de 195-200° sur du nickel réduit de l'oxyde au-dessus de 270°. Il y a absorption faible mais régulière d'hydrogène ; le liquide qui s'écoule forme deux couches ; l'inférieure aqueuse, la supérieure très mobile, très odorante, ne ressemblant pas du tout au produit primitif.

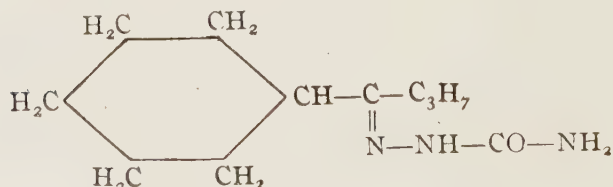
Le fractionnement donne un mélange de carbure et de cétone.

L'auteur n'a pu séparer la propylcyclohexylcétone du carbure formé en même temps ; mais il a préparé sa semicarbazone qui fond à 155°. Le butylcyclohexane a été séparé de la cétone correspondante ; il bout à 178-182° ; d_4^0 : 0,8305 ; d_4^{20} : 0,8178.

Nous avons préparé la propylcyclohexylcétone par oxydation chromique en milieu acétique du propylcyclohexylcarbinol.

En partant de 92 gr. d'alcool et de 75 gr. d'anhydride chromique, nous avons obtenu 78 gr. de cétone distillant à 94-95° sous 13 mm.

Nous avons préparé la semicarbazone



pour en régénérer 45 gr. d'une cétone très pure,

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE : C % H %

Trouvé : Substance ; OH₂ CO₂

I. 0,1780 gr. 0,1880 gr. 0,5070 gr. **77,68 11,73**

II. 0,1800 gr. 0,1912 gr. 0,5135 gr. **77,80 11,80**

Calculé pour C₉H₁₆O : **77,92 11,69**

Densité : D₂₀²⁰ : **0,9019**

D₄²⁰ **0,9003**

Indices de réfraction : n₅₈₉²⁰ : 45°40' : **1,45217**

n₄₃₆²⁰ : 48° 5' : 1,437605

24775

1,462380 **1,46238**

Réfraction moléculaire :

Trouvée :

$$\frac{(n^2-1)M}{(n^2+2)d} = \frac{(1,45217)^2-1}{(1,45217)^2+2} \times \frac{154,14}{0,9019} = \mathbf{46,12}$$

Calculée pour C₁₀H₁₈O : **46,19**

Dispersion spécifique :

$$\frac{n_{436}^{20} - n_{589}^{20}}{\text{densité}} = \frac{1,46238 - 1,45217}{0,9019} = \mathbf{113 \times 10^{-5}}$$

Viscosité à 20° :

$$\eta = Kdt = 0,00179 \times 0,9011 \times 11 = 177,4 \times 10^5$$

Fluidité Barbey :

$$F = \frac{48,5d}{\eta} = \frac{K_0}{t} = \frac{27094}{11} = 2463,1$$

Fluidité absolue :

$$\varphi = \frac{1}{n} = \frac{1}{177,4 \times 10^{-5}} = 563,7$$

Tension superficielle à 25° (tensiomètre) : $\gamma = 32,0$

Parachor :

Trouvé :

$$P = \gamma^{1/4} \frac{M}{d} = \frac{(32)^{1/4} \times 154,14}{0,9019} = 406,49$$

Calculé pour $C_{10}H_{18}O$:

$$C : 4,8 \times 10 = 48,00$$

$$H : 17,1 \times 18 = 307,00$$

$$O : 20,00 = 20,00$$

$$\text{Cycle} : 6,10 = 6,10$$

$$\text{Double liaison} : 23,20 = 23,20$$

$$405,10 \qquad \mathbf{405,10}$$

CONCLUSION

Ces deux exemples que nous venons d'apporter confirment les faits exposés par M. Godchot et Mlle Cauquil et nous permettent de dire que dans le passage du cycle en C_7 au cycle en C_6 , au moyen de la chlorhydrine du subérène, il y a toujours formation transitoire d'aldéhyde cyclohexanique. Cette formation d'aldéhyde en C_6 est analogue à la formation de l'aldéhyde cyclopentanique donnée par la chlorhydrine du cyclohexène. Il faut cependant remarquer qu'en partant du chloro-2-cyclohexanol-1, il y a formation d'alcool en C_5 et de carbures en C_6 , tandis que dans le cas du chloro-2-cycloheptanol-1, la régression du cycle est intégrale et ne donne que des composés cyclohexaniques.

DEUXIÈME PARTIE

NOUVELLES SYNTHÈSES EN SÉRIE ALICYCLIQUE

En présentant deux exemples nouveaux du passage du cycle en C_7 au cycle en C_6 , nous avons préparé l'éthyl- et le propylcyclohexylcarbinol ainsi que les cétones correspondantes. Nous avons voulu étudier quelques autres alcools et cétones de la même série et nous exposons dans la deuxième partie de notre travail les résultats que nous avons obtenus.

En outre des quatre nouveaux carbinols dont nous avons réalisé la synthèse, nous avons préparé l'isopropylcyclohexylcétone par oxydation chromique de l'isopropylcyclohexylcarbinol.

Les hexyl-, heptyl- et octylcyclohexylcarbinol ne se sont pas oxydés sous l'action de l'anhydride chromique, nous nous proposons de préparer leurs cétones respectives grâce à une autre méthode.

Nos résultats seront exposés d'après le plan suivant :

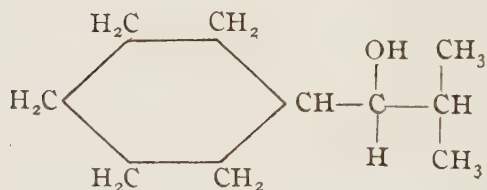
A. *Alcools secondaires.*

- I. Isopropylcyclohexylcarbinol.
- II. Hexylcyclohexylcarbinol.
- III. Heptylcyclohexylcarbinol.
- IV. Octylcyclohexylcarbinol.

B. *Isopropylcyclohexylcétone.*

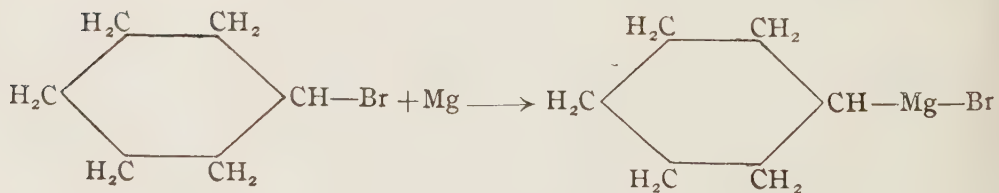
A. ALCOOLS SECONDAIRES.

I. — Isopropylcyclohexylcarbinol.

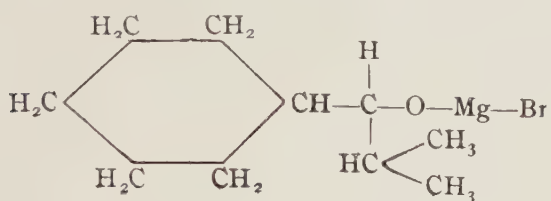


Réactions :

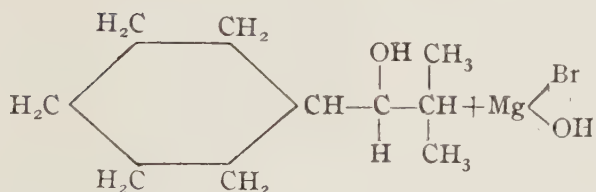
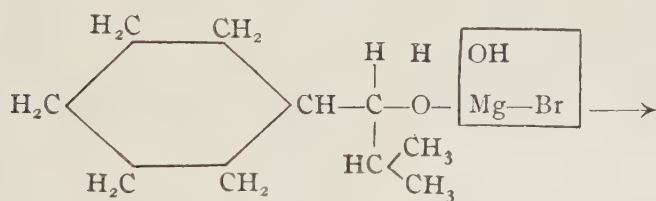
a) Préparation du bromure de cyclohexylmagnésium :



b) Action de l'aldéhyde isobutylique :



c) Décomposition de l'organomagnésien par l'eau acidulée



Isopropylcyclohexylcarbinol.

Réactifs employés suivant le mode opératoire décrit à la page 157 :

Bromure de cyclohexyle	300 gr.
Aldéhyde isobutylique	150 —
Magnésium	55 —

Nous avons obtenu un extrait étheré de 412 gr. qui par distillation fractionnée au moyen du séparateur de Vigreux (fig. 3), nous a donné 104 gr. d'isopropylcyclohexylcarbinol bouillant à 100° sous 13 mm.

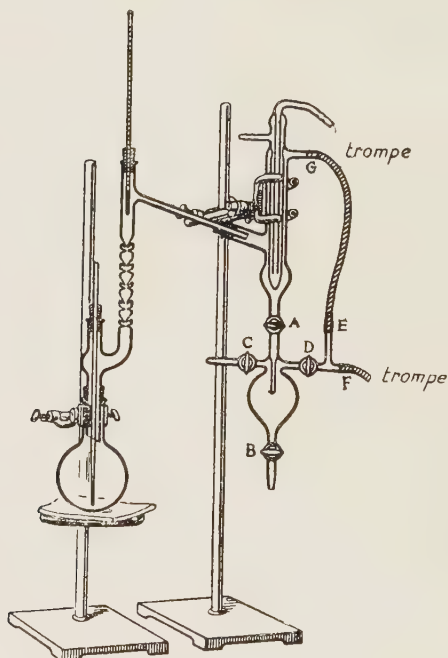


FIG. 3. — Séparateur de Vigreux.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE :

C % H %

Trouvé : Substance ; OH₂ CO₂

I. 0,2195 gr. 0,2540 gr. 0,6179 gr. 76,78 ; 12,86

II. 0,1620 gr. 0,1865 gr. 0,4562 gr. 76,80 ; 12,79

Calculé pour C₁₀H₂₀O :

76,92 ; 12,82

<i>Densité :</i>	$D_{20}^{20} :$	0,9080
	$D_4^{20} :$	0,9064
	$D_{25}^{25} :$	0,9061
	$D_4^{25} :$	0,9035

<i>Indices de réfraction :</i>	$n_{589}^{20} : 43^{\circ}11' :$	1,46701
	$n_{436}^{20} : 45^{\circ}34' :$	1,45277
		2452
		1,47729

Réfraction moléculaire :

Trouvée :

$$\frac{(n^2-1)M}{(n^2+2)d} = \frac{(1,46681)^2-1}{(1,46681)^2+2} \times \frac{156,16}{0,9061} = \mathbf{47,61}$$

Calculée pour $C_{10}H_{20}O$:

$$\begin{array}{rcl} C : 2,418 \times 10 & = & 24,180 \\ H : 1,1 \times 20 & = & 22,000 \\ O : 1,525 & = & 1,525 \\ \hline & & 47,705 \end{array} \quad \mathbf{47,705}$$

Dispersion spécifique :

$$\frac{n_{436}^{25} - n_{589}^{25}}{d_{25}^{25}} = \frac{1,47729 - 1,46681}{0,9061} = \mathbf{116 \times 10^{-5}}$$

Viscosité à 25° :

$$\eta = Kdt = 0,00179 \times 0,9061 \times 35 = 568 \times 10^{-5}$$

Fluidité Barbey :

$$F = \frac{48,5d}{\eta} = \frac{K_0}{t} = \frac{27094}{35} = 774,1$$

Fluidité absolue :

$$\varphi = \frac{1}{\eta} = \frac{1}{568 \times 10^{-5}} = 176,1$$

Tension superficielle à 20° : (tensiomètre) : $\gamma = 34,7$

Parachor :

Trouvé :

$$P = \gamma^{1/4} \frac{M}{d} = \frac{(34,7)^{1/4} \times 156,16}{0,9080} = 417,11$$

Calculé pour $C_{10}H_{20}O$:

$$C : 4,8 \times 10 = 48,00$$

$$H : 17,1 \times 20 = 342,00$$

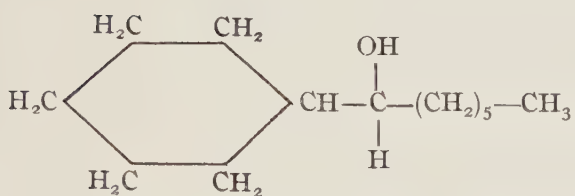
$$O : 20,00 = 20,00$$

$$416,10$$

$$416,10$$

N.-B. — Il nous a été impossible de préparer le phtalate acide, la phényluréthane des isopropyl-, hexyl-, heptyl-, octyl-, cyclohexylcarbinol. Nous avons obtenu des produits huileux dans chaque cas.

II. — Hexylcyclohexylcarbinol.



Examen de l'aldéhyde heptyque.

300 gr. d'aldéhyde heptylique ordinaire soumis à la distillation nous ont donné 263 gr. d'un produit bouillant à 50° sous 13 mm. et doué des propriétés suivantes :

<i>Densité :</i>	$D_{20}^{20} :$	0,8171
	$D_4^{20} :$	0,8156
<i>Indices de réfraction:</i>	$n_{589}^{20} : 52^{\circ}40' :$	1,41004
	$n_{436}^{20} : 55^{\circ}22' :$	1,394065
		5535
		1,41960
		1,41960

Réfraction moléculaire :

Trouvée :

$$\frac{(n^2-1)M}{(n^2+2)d} = \frac{(1,41004)^2-1}{(1,41004)^2+2} \times \frac{114,1}{0,8171} = 34,60$$

Calculée pour $C_7H_{14}O$:

$$\begin{array}{rcl} C : 2,418 \times 7 & = & 16,926 \\ H : 1,1 \times 14 & = & 15,400 \\ O : 2,211 & = & 2,211 \\ \hline & & 34,537 \end{array} \qquad 34,537$$

Dispersion spécifique :

$$\frac{n_{436}^{20} - n_{589}^{20}}{\text{densité}} = \frac{1,41960 - 1,41004}{0,8171} = 117 \times 10^{-5}$$

Tension superficielle à 20° (méthode des gouttes) : 26,38

Parachor :

Trouvé :

$$P = \gamma^{1/4} \frac{M}{d} = \frac{(26,38)^{1/4} \times 114,1}{0,8171} = 316,45$$

Calculé pour $C_7H_{14}O$:

$$\begin{array}{rcl} C & : & 4,8 \times 7 = 33,6 \\ H & : & 17,1 \times 14 = 239,4 \\ O & : & 20,00 = 20,0 \\ \text{Cycle} : 23,2 & = & 23,2 \\ \hline & & 316,2 \end{array} \qquad 316,2$$

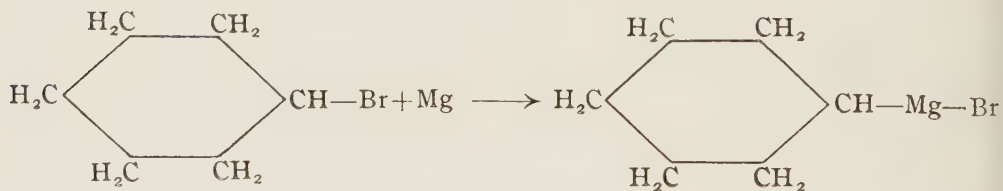
Propriétés physiques trouvées par différents auteurs :

	Ebullition	Densité	Indice de réfraction
Perkin (178)	152,2-153,2 (corr)	$D_{15}^{15} : 0,82264$ $D_{25}^{25} : 0,81578$	
Kahlbaum (179)	$Eb_{760} : 155^{\circ}$ $Eb_{86} : 79,3^{\circ}$ $Eb_{41} : 66,9^{\circ}$ $Eb_{24,3} : 58^{\circ}$ $Eb_{8,96} : 44,4^{\circ}$		
Bruhl (180)	$Eb_{747,5} : 152,2-154,5$	$D_4^{20} : 0,8495$	$n_{\alpha}^{20} : 1,42339$ $n_{\gamma}^{20} : 1,43514$
Erlenmayer,			
Sigel (181)	$Eb_{720} : 149-150^{\circ}$		
Schollerbeck (182)	$Eb_{18} : 62^{\circ}$		
Semmler (183)	$Eb_{10} : 42-43^{\circ}$	$D^{20} : 0,8250$	$n_{589} : 1,41655$
Bouis (184)		$D^{17} : 0,827$	

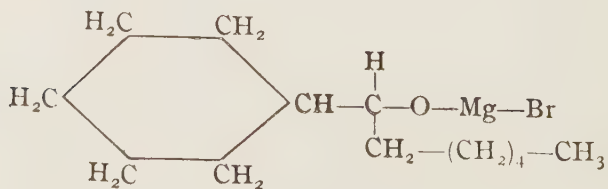
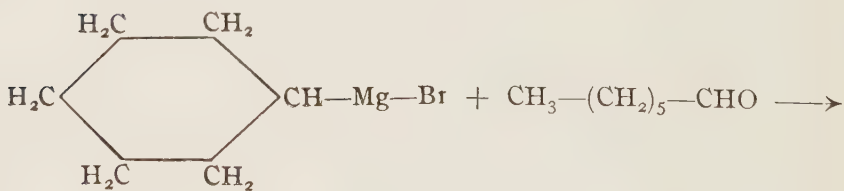
Préparation de l'hexylcyclohexylcarbinol.

Réactions

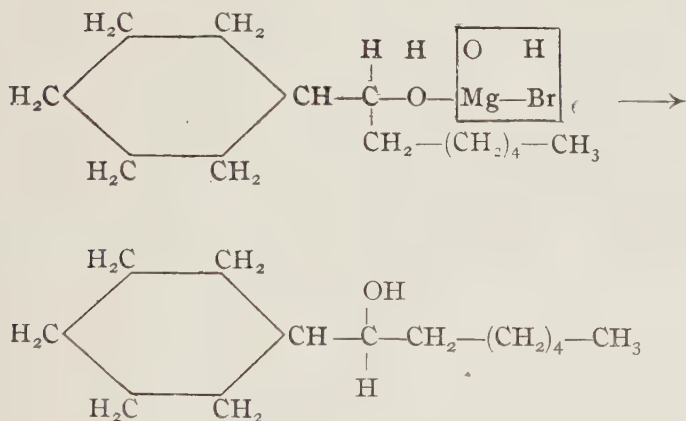
a) Préparation du bromure de cyclohexylmagnésium :



b) Action de l'aldéhyde heptylique :



c) Décomposition de l'organomagnésien par l'eau acidulée :



Hexylcyclohexylcarbinol.

Réactifs employés suivant la méthode décrite à la page 157 :

Bromure de cyclohexyle 270 gr.

Aldéhyde heptylique 170 —

Magnésium 40 —

Les 432 gr. d'extrait étheré soumis à la distillation fractionnée nous ont fourni 91 gr. d'un produit bouillant à 144° sous 13 mm.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE :

C % H %

Trouvé : Substance ; OH₂ CO₂

I. 0,2030 gr. 0,2394 gr. 0,5845 gr. **78,53 ; 13,10**

II. 0,2025 gr. 0,2390 gr. 0,5825 gr. **78,45 ; 13,11**

Calculé pour C₁₃H₂₆O : **78,78 ; 13,13**

Densité : D₂₅²⁵ : **0,8855**

 D₄²⁵ : **0,8829**

Indices de réfraction : n₅₈₉²⁵ : 44°27' **1,45946**

 n₄₃₆²⁵ : 46°50' : 1,44514

2465

1,46979 **1,46979**

Réfraction moléculaire :

Trouvée :

$$\frac{(n^2-1)M}{(n^2+2)d} = \frac{(1,45946)^2-1}{(1,45946)^2+2} \times \frac{198,2}{0,8855} = \mathbf{61,24}$$

Calculée pour C₁₃H₂₆O :

C : 2,418 × 13 = 31,434

H : 1,1 × 26 = 28,600

O : 1,525 = 1,525

61,559 **61,559**

Dispersion spécifique :

$$\frac{n_{436}^{25} - n_{589}^{25}}{\text{densité}} = \frac{1,46979 - 1,45946}{0,8855} = 117 \times 10^{-5}$$

Viscosité à 25° :

$$\eta = Kdt = 0,00179 \times 0,8855 \times 10,6 = 168 \times 10^{-5}$$

Fluidité Barbey :

$$F = \frac{48,5d}{\eta} = \frac{K_0}{t} = \frac{27094}{10,6} = 25,56$$

Fluidité absolue :

$$\varphi = \frac{1}{\eta} = \frac{1}{168 \times 10^{-5}} = 595,2$$

Tension superficielle à 20° (tensiomètre) : $\gamma =$ **34,0**

Parachor :

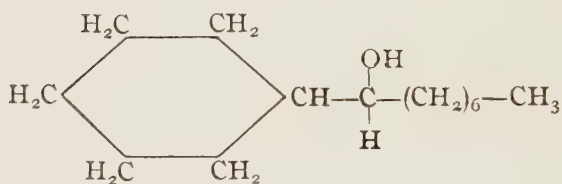
Trouvé :

$$P = \gamma^{1/4} \frac{M}{d} = \frac{(34)^{1/4} \times 196,2}{0,8855} = 534,77$$

Calculé pour $C_{13}H_{26}O$:

C	:	$4,8 \times 13$	=	62,40	
H	:	$17,1 \times 26$	=	444,60	
O	:	20,00	=	20,00	
Cycle	:	6,10	=	6,10	
				533,10	533,10

III. — Heptylcyclohexylcarbinol.



Examen de l'aldéhyde octylique.

En distillant 220 gr. d'aldéhyde octylique, nous avons obtenu 188 gr. d'un produit bouillant à 65° sous 13 mm. et doué des propriétés suivantes :

Densité : D_{20}^{20} : 0,82071

D_4^{20} : 0,8193

Indice de réfraction : n_{589}^{20} : 1,41832

Réfraction moléculaire :

Trouvée :

$$\frac{(n^2-1)M}{(n^2+2)d} = \frac{(1,41832)^2-1}{(1,41832)^2+2} \times \frac{128,12}{0,8207} = 39,36$$

Calculée pour $C_8H_{16}O$:

$$C : 2,418 \times 8 = 19,344$$

$$H : 1,1 \times 16 = 17,600$$

$$O : 2,211 = \underline{2,211}$$

39,155

39,155

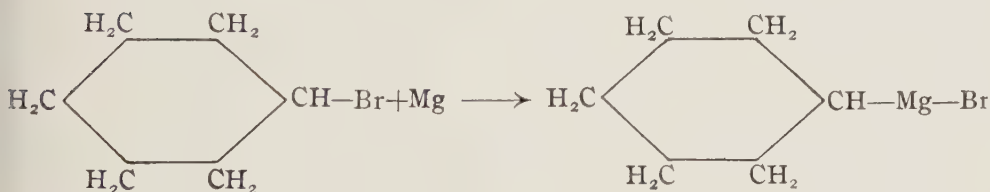
Propriétés physiques trouvées par différents auteurs :

	Ebullition	Densité	Indice de réfraction
Semmler (185)	$Eb_9 : 60-61^0$	$d^{20} : 0,8211$	$n_{589} : 1,41955$
Schirmel et Co	$Eb_{10} : 60-63^0$		
(186)	$Eb_{20} : 72^0$	$d^{15} : 0,827$	$n_{589}^{22} : 1,41667$
Blaise (188)	$Eb_{32} : 81^0$		

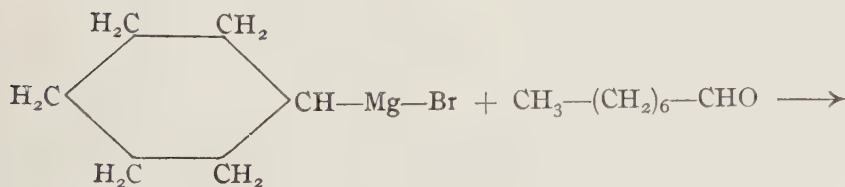
Préparation de l'heptylcyclohexylcarbinol.

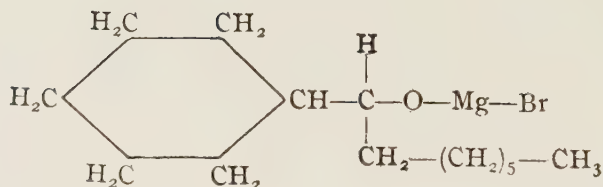
Réactions :

a) Préparation du bromure de cyclohexylmagnésium :

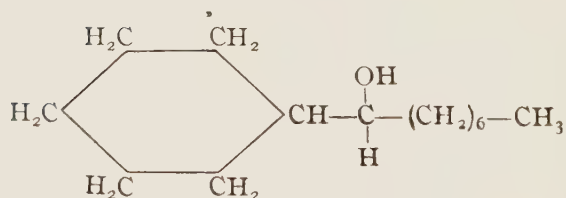
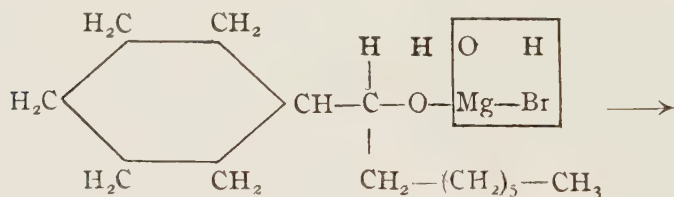


b) Action de l'aldéhyde octylique :





c) Décomposition de l'organomagnésien par l'eau acidulée



Heptylcyclohexylcarbinol.

Réactifs utilisés suivant le mode opératoire décrit à la page 157 :

Bromure de cyclohexyle	200 gr.
Aldéhyde octylique	140 —
Magnésium	30 —

L'extrait éthéré de 312 gr. nous a donné par fractionnement 102 gr. d'un produit d'E_b₁₃ : 156-157°.

Dispersion spécifique :

$$\frac{n_{436}^{25} - n_{589}^{25}}{\text{densité}} = \frac{1,47068 - 1,46035}{0,8839} = 117 \times 10^{-5}$$

Viscosité à 25° :

$$\eta = Kdt = 0,00179 \times 0,8839 \times 55,6 = 880 \times 18^{-5}$$

Fluidité Barbey :

$$F = \frac{48,5d}{\eta} = \frac{K_0}{t} = \frac{27094}{55,6} = 487,3$$

Fluidité absolue :

$$\varphi = \frac{1}{\eta} = \frac{1}{880 \times 10^{-5}} = 113,6$$

Tension superficielle à 20° (tensiomètre) : $\gamma =$ **33,4**

Parachor :

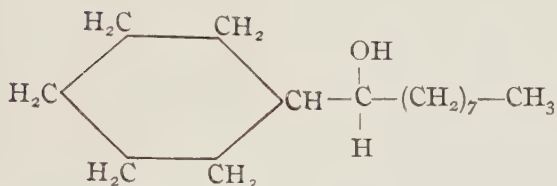
Trouvé :

$$P = \gamma^{1/4} \frac{M}{d} = \frac{(33,4)^{1/4} \times 212,22}{0,8839} = 577,00$$

Calculé pour $C_{14}H_{28}O$:

C	:	$4,8 \times 14 =$	67,20	
H	:	$17,1 \times 28 =$	478,80	
O	:	$20,00 =$	20,00	
Cycle	:	$6,10 =$	6,10	
			572,10	572,10

IV — Octylcyclohexylcarbinol.



Examen de l'aldéhyde nonylique.

L'aldéhyde nonylique est très instable, il se transforme facilement en acide nonylique.

200 gr. de produit à distiller nous ont donné 140 gr. d'aldéhyde pure bouillant à 80° sous 13 mm. et 45 gr. d'acide nonylique bouillant à 252-253° sous 760 mm.

Nous avons trouvé les propriétés suivantes pour l'aldéhyde nonylique purifiée :

Densité : D_{20}^{20} : **0,83103**

Indice de réfraction : n_{589}^{20} : 50°I' = **1,45594**

Réfraction moléculaire :

Trouvée :

$$\frac{(n^2-1)M}{(n^2+2)d} = \frac{(1,42594)^2-1}{(1,42594)^2+2} \times \frac{142,14}{0,93103} = \mathbf{43,819}$$

Calculée pour $C_9H_{18}O$:

$$C : 2,418 \times 9 = 21,762$$

$$H : 1,1 \times 18 = 20,070$$

$$O : 2,211 = 2,211$$

43,773

43,773

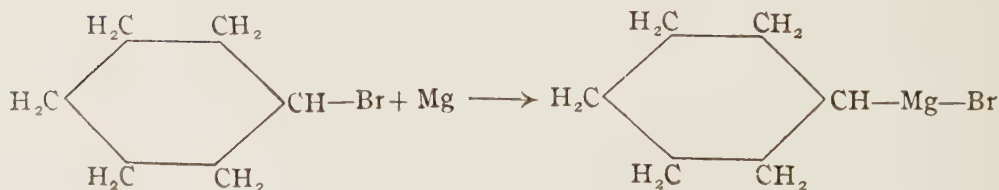
Propriétés trouvées par différents auteurs :

	Ebullition	Densité	Indice de réfraction
Walbaum,	$Eb_{15} : 80-82^0$	$D^{15} : 0,8277$	$n_{586}^{16} : 1,42452$
Stephan (189)			
Bouveault (190)	$Eb_{14} : 81^0$		
Bagard (191)	$Eb_{23} : 93^05$		

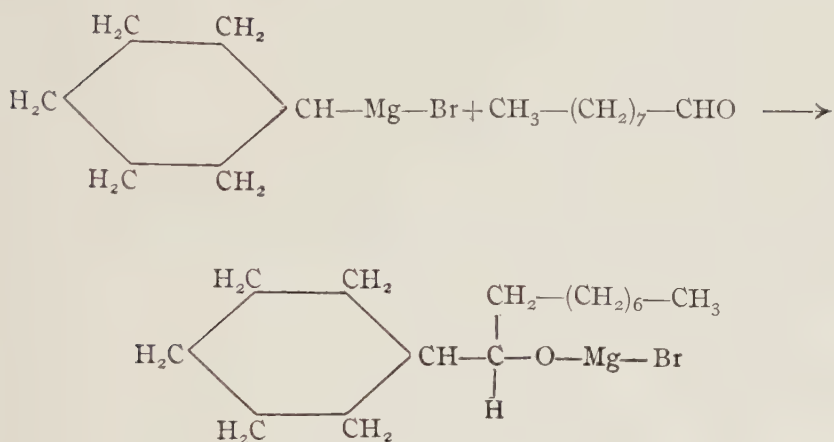
Préparation de l'octylcyclohexylcarbinol.

Réactions.

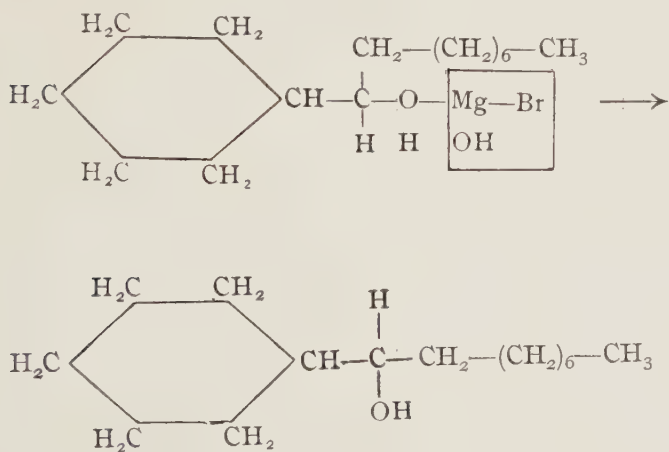
a) Préparation du bromure de cyclohexylmagnésium :



b) Action de l'aldéhyde nonylique :



c) Décomposition de l'organomagnésien par l'eau acidulée :



Octylcyclohexylcarbinol.

Réactifs employés :

Bromure de cyclohexyle	150 gr.
Aldéhyde nonylique	149 —
Magnésium	27 —

Après extraction à l'éther, nous avons obtenu 220 gr. d'un produit qui a été soumis à la distillation fractionnée pour donner 60 gr. d'octylcyclohexylcarbinol bouillant à 169-170°.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.

C % H %

Trouvé : Substance ; *OH ; CO₂ ;*

I.	0,2335 gr.	0,2816 gr.	0,6865 gr.	80,18	13,39
II.	0,1858 gr.	0,2249 gr.	0,5438 gr.	79,82	13,45
Calculé pour C ₁₅ H ₃₀ O :				79,64	13,27

Densité : D₂₅²⁵ : **0,8817**

 D₄²⁵ : **0,8791**

Indices de réfraction : n₅₈₉²⁵ : 44° 8' = **1,46135**

n₄₃₆²⁵ : 46° 31' = 1,44705

2461

1,47166 **1,47166**

Réfraction moléculaire :

Trouvée :

$$\frac{(n^2-1)M}{(n^2+2)d} = \frac{(1,46135)^2-1}{(1,46135)^2+2} \times \frac{226,23}{0,8817} = \mathbf{70,45}$$

Calculée pour $C_{15}H_{30}O$:

$$C : 2,418 \times 15 = 36,270$$

$$H : 1,1 \times 30 = 33,000$$

$$O : 1,525 = \frac{1,525}{}$$

$$70,795$$

$$\mathbf{70,795}$$

Dispersion spécifique :

$$\frac{n_{430}^{25} - n_{589}^{25}}{\text{densité}} = \frac{1,47166 - 1,46135}{0,8817} = \mathbf{117 \times 10^{-5}}$$

Viscosité à 25° :

$$\eta = Kdt = 0,00179 \times 0,8817 \times 76,8 = \mathbf{1212 \times 10^{-5}}$$

Fluidité Barbey :

$$F = \frac{48,5d}{\eta} = \frac{K_0}{t} = \frac{27094}{76,8} = \mathbf{352,7}$$

Fluidité absolue :

$$\varphi = \frac{1}{n} = \frac{1}{1212 \times 10^{-5}} = \mathbf{825}$$

Tension superficielle à 20° (tensiomètre) : $\gamma = 33,1$

Parachor :

Trouvé :

$$P = \gamma^{1/4} \frac{M}{d} = \frac{(33,1)^{1/4} \times 226,23}{0,8817} = 615,43$$

Calculé pour $C_{15}H_{30}O$:

$$C : 4,8 \times 15 = 72,00$$

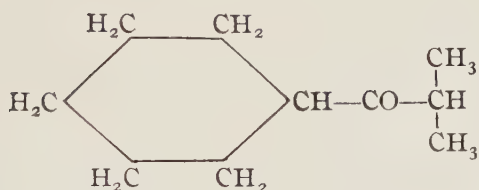
$$H : 17,1 \times 30 = 513,00$$

$$O : 20,00 = 20,00$$

$$\text{Cycle} : 6,10 = 6,10$$

$$611,10 \qquad 611,10$$

B. ISOPROPYLCYCLOHEXYLCÉTONE.



80 gr. d'isopropylcyclohexylcarbinol sont traités par 45 gr. d'anhydride chromique en milieu acétique. L'oxydation se fait assez difficilement. Il a fallu reprendre plusieurs fois l'opération avant d'obtenir une quantité suffisante de cétone. C'est ainsi que nous avons préparé 30 gr. d'un produit bouillant à 88-89° sous 13 mm.

Afin d'avoir une cétone exempte d'impuretés, nous avons voulu la régénérer de sa semicarbazone comme nous l'avions fait pour les éthyl- et propylcyclohexylcétones. Après plusieurs essais, nous avons dû renoncer à préparer cette semicarbazone. Il nous reste cependant un produit ne pouvant être que l'isopropylcyclohexylcétone comme le prouvent l'analyse élémentaire et les propriétés physiques.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.

C % H %

Trouvé : Substance ; *217* ;

I. 0,1504 gr. 0,1715 gr. 0,4227 gr. **76,65 12,67**

II. 0,1882 gr. 0,2092 gr. 0,5130 gr. **76,77 12,76**

Calculé pour $C_{10}H_{18}O$: **76,92 12,67**

Densité : D_{20}^{20} : **0,8999**

D_4^{20} : **0,8983**

Indices de réfraction: n_{589}^{20} : $46^\circ 1'$ = **1,45016**

n_{436}^{20} : $48^\circ 26'$ = 1,43549

2481

1,46030 **1,46030**

Réfraction moléculaire :

Trouvée :

$$\frac{(n^2-1)M}{(n^2+2)d} = \frac{(1,45016)^2-1}{(1,45016)^2+2} \times \frac{154,4}{0,8999} = \mathbf{46,04}$$

Calculé pour $C_{10}H_{18}O$:

C : $2,2418 \times 10 = 25,180$

H : $1,1 \times 18 = 19,800$

O : $2,211 = 2,211$

46,19 **46,19**

Dispersion spécifique :

$$\frac{n_{436}^{20} - n_{589}^{20}}{\text{densité}} = \frac{1,46030 - 1,45016}{0,8999} = 113 \times 10^{-5}$$

Viscosité à 25° :

$$\eta = Kdt = 0,00179 \times 0,8999 \times 12 = 209,3 \times 10^{-5}$$

Fluidité Barbey :

$$F = \frac{48,5d}{\eta} = \frac{K_0}{t} = \frac{27094}{12} = 22,578$$

Fluidité absolue :

$$\varphi = \frac{1}{\eta} = \frac{1}{209,3 \times 10^{-5}} = 47,78$$

Tension superficielle (tensiomètre) : γ^ = 30,4*

Parachor :

Trouvé :

$$P = \gamma^{1/4} \frac{M}{d} = \frac{(30,4)^{1/4} \times 154,14}{0,8899} = 407,40$$

Calculé pour $C_{10}H_{18}O$:

C	:	4,8	×	10	=	48,00	
H	:	17,1	×	18	=	307,80	
O	:	20,00			=	20,00	
Cycle	:	6,10			=	6,10	
Δ	:	23,20			=	23,20	
						405,10	405,10

TROISIÈME PARTIE

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Dans cette troisième partie nous, comparerons les propriétés physico-chimiques des substances que nous avons préparées. L'étude comparée de ces propriétés se fera dans l'ordre suivant :

- I. Points d'ébullition et densités.
 - II. Indices de réfraction. Réfractions moléculaires.
Dispersion spécifique.
 - III. Viscosité.
 - IV. Tensions superficielles et parachors.
 - V. Effet Raman.
-

I. — Points d'ébullition et densités.

En réunissant dans un tableau les points d'ébullition et les densités des composés que nous avons étudiés, nous pouvons faire les remarques suivantes :

1^o Les points d'ébullition de deux homologues voisins diffèrent de 12-13^o pour les alcools, de 11-12^o pour les cétones. Les isoalcools et les isocétones ont un point d'ébullition plus bas que celui de leurs isomères normaux. Enfin, un alcool bout à une température plus élevée que la cétone correspondante.

2^o D'autre part, l'isopropylcyclohexylcarbinol a une densité plus élevée que son isomère normal, tandis que c'est le phénomène inverse que nous rencontrons dans les cétones correspondantes.

<i>Ebullition</i>	<i>Densité</i>
-------------------	----------------

A. Alkylcyclohexylcarbinols :

Ethylcyclohexylcarbinol Eb : 199-201^o

Hell, Schaal (169)

Eb ₁₃ : 94 ^o	D ₂₀ ²⁰ : 0,9142
------------------------------------	---

D₄²⁰ : **0,9126**

	<i>Ebullition</i>	<i>Densité</i>
Propylcyclohexylcarbinol	$Eb_{13} : 106-107^{\circ}$	$D_{20}^{20} : 0,9068$
		$D_4^{20} : 0,9057$
		$D_{25}^{25} : 0,9048$
		$D_4^{25} : 0,9037$
Isopropylcyclohexylcarbinol	$Eb_{13} : 100^{\circ}$	$D_{20}^{20} : 0,9080$
		$D_4^{20} : 0,9064$
		$D_{25}^{25} : 0,9061$
		$D_4^{25} : 0,9035$
Hexylcyclohexylcarbinol	$Eb_{13} : 144^{\circ}$	$D_{25}^{25} : 0,8855$
		$D_4^{25} : 0,8829$
Heptylcyclohexylcarbinol	$Eb_{13} : 156^{\circ}$	$D_{25}^{25} : 0,8839$
		$D_4^{25} : 0,8813$
Octylcyclohexylcarbinol	$Eb_{13} : 169-170^{\circ}$	$D_{25}^{25} : 0,8817$
		$D_4^{25} : 0,8791$

Ebullition

Densité

B. *Alkylcyclohexylcétone* :

Ethylcyclohexylcétone	Eb : 196°	
	Hell, Schaal (169)	
	Eb : 195°	
	Scharwin (170)	
	Eb : 196°	
	Eb ₁₉ : 88-89°	
	Meerwein (172)	
	Eb ₁₃ : 83°	D ₂₀ ²⁰ : 0,9122
		D ₄ ²⁰ : 0,9106
Propylcyclohexylcétone	Eb ₁₃ : 94°	
	Darzens, Rost (176)	
	Eb ₁₃ : 94°	D ₂₀ ²⁰ : 0,9022
		D ₄ ²⁰ : 0,9003
Isopropylcyclohexylcétone	Eb ₁₁ : 83°	
	Charitonowa	
	Faworski (192)	
	Eb ₁₃ : 88-89°	D ₂₀ ²⁰ : 0,8999
		D ₄ ²⁰ : 0,8983

II. — Indices de réfraction. Réfractions moléculaires.

Dispersion spécifique.

M. Darmois (193) désigne le quotient $\frac{\Delta n}{d}$ sous le nom de dispersion spécifique. Δn est la différence $n_2 - n_1$ des indices de réfraction d'un produit donné pris à la même température pour des longueurs d'onde différentes λ_1 et λ_2 . Nous avons employé la raie jaune du sodium $\lambda_1 = 0,589$ et la raie violette du mercure $\lambda_2 = 0,436$.

« d » représente la densité prise à la même température que l'indice de réfraction.

On évalue Δn en unités de la cinquième décimale et $\frac{\Delta n}{d}$ à un dixième près, M. Godchot et Mlle Cauquil (194) ont évalué Δn en unités de la quatrième décimale et $\frac{\Delta n}{d}$ à une unité près dans leurs études des carbures alicycliques.

Pour déterminer les indices de réfraction, nous avons utilisé le réfractomètre Pulfrich où nous lisons directement l'angle de réfraction de la substance étudiée par rapport au vide. Les tables accompagnant l'appareil nous donnent la correspondance entre les déviations observées et les indices cherchés.

La raie jaune nous est donnée par une lampe à vapeur de sodium.

La raie indigo du mercure s'obtient au moyen d'une lampe à vapeur de mercure dont le faisceau lumineux traverse un filtre. On peut aussi utiliser une cuve en verre à faces parallèles contenant une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre pour absorber les raies du mercure autres que la raie indigo.

D_{25}^{25}	n_{389}^{25}	n_{436}^{25}	Δn	$\frac{\Delta n}{d}$
---------------	----------------	----------------	------------	----------------------

1° *Alkylcyclohexylcarbinols* :

Ethylcyclohexylcarbinol	0,9109	1,46532	1,47581	1049	$115,1 \times 10^{-5}$
Propylcyclohexylcarbinol	0,9048	1,46364	1,47413	1048	$115,9 \times 10^{-5}$
Isopropylcyclohexylcarbinol	0,9061	1,46642	1,47729	1048	$115,6 \times 10^{-5}$
Hexylcyclohexylcarbinol	0,8855	1,45906	1,46939	1033	$116,6 \times 10^{-5}$
Heptylcyclohexylcarbinol	0,8839	1,45976	1,47010	1034	$116,9 \times 10^{-5}$
Octylcyclohexylcarbinol	0,8817	1,46115	1,47147	1032	117×10^{-5}

2° *Alkylcyclohexylcétones* :

Ethylcyclohexylcétone	0,9122	1,45126	1,46157	1031	113×10^{-5}
Propylcyclohexylcétone	0,9019	1,45217	1,46238	1021	113×10^{-5}
Isopropylcyclohexylcétone	0,8999	1,45016	1,46030	1014	113×10^{-5}

3° Carbores saturés :

	$D_{13,5}^{13,5}$	$n_{589}^{13,5}$	$n_{436}^{13,5}$	Δn	$\frac{\Delta n}{d}$
Cyclohexane	0,7820	1,4272	1,4368	96	122×10^{-4}
Méthylcyclohexane	0,7738	1,4255	1,4352	97	125×10^{-4}
Diméthyl-1-2-cyclohexane	0,7920	1,4340	1,4439	99	125×10^{-4}
Diméthyl-1-3-cyclohexane	0,7772	1,4278	1,4377	99	126×10^{-4}
Diméthyl-1-4-cyclohexane	0,7756	1,4270	1,4366	96	124×10^{-4}
Triméthyl-1-3-4-cyclohexane	9,7981	1,4344	1,4446	02	127×10^{-4}

4° Carbores non saturés :

Cyclohexène	0,8183	1,4494	1,4619	125	150×10^{-4}
Méthyl-1-cyclohexène Δ_1	0,8257	1,4543	1,4668	124	150×10^{-4}
Méthyl-1-cyclohexène Δ_3	0,8086	1,4449	1,4569	120	148×10^{-4}
Diméthyl-1-4-cyclohexène Δ_1 ..	0,8175	1,4486	1,4612	126	151×10^{-4}
Triméthyl-1-3-4-cyclohexène Δ_3 ou Δ_4	0,8184	1,4561	1,4688	127	154×10^{-4}

Si nous exprimons nos résultats avec les unités dont se sont servi M. Godchot et Mlle Cauquil (194), ce tableau permet de comparer les alcools et les cétones que nous avons préparés aux carbures étudiés par ces deux auteurs en nous suggérant les réflexions suivantes :

1° Δn varie pour les alcools, les cétones et les carbures de façon très régulière, augmentant lorsque le poids moléculaire croît ; les carbures non saturés donnent un Δn supérieur de vingt unités à celui obtenu pour le carbure saturé correspondant, tandis que les alcools et les cétones ont un Δn voisin et supérieur de quelques unités seulement à celui du carbure saturé le plus rapproché.

2° $\frac{\Delta n}{d}$, ainsi que l'a démontré M. Darmois, n'est pas rigoureusement constant pour tous les carbures d'une série donnée, mais la valeur de la dispersion spécifique est sensiblement voisine (à quelques unités près) pour tous les carbures non saturés, la moyenne fournit 151×10^{-4} ; pour les carbures non saturés la moyenne donne 124×10^{-4} ; pour les alkylcyclohexylcarbinols la moyenne est de 116×10^{-4} ; les alkylcyclohexylcétones que nous avons observées ont la même dispersion spécifique (113×10^{-4}). Nous voyons aussi que nos alcools et nos cétones ont une valeur de $\frac{\Delta n}{d}$ beaucoup plus près de celle des alkylcyclohexanes que de celle des alkylcyclohexènes.

Réfraction moléculaire.

Le calcul de la réfraction moléculaire d'après la formule de Lorenz et Lorentz est une preuve intéressante de la constitution moléculaire des composés organiques et une excellente indication de leur pureté. Nous l'avons comparée à la réfraction moléculaire calculée. Les résultats sont très voisins pour les alcools et les cétones que nous avons préparés.

	R. M. trouvée	R. M. calculée	Différence
	$\frac{(n^2-1)M}{(n^2-1)d}$		
Ethylcyclohexylcarbinol	43,05	43,08	— 0,03
Propylcyclohexylcarbinol	47,59	47,70	— 0,11
Isopropylcyclohexylcarbinol .	47,70	47,70	—
Hexylcyclohexylcarbinol	61,20	61,56	— 0,36
Heptylcyclohexylcarbinol	65,73	66,18	— 0,45
Octylcyclohexylcarbinol	70,43	70,79	— 0,36
Ethylcyclohexylcétone	41,39	41,57	— 0,18
Propylcyclohexylcétone	46,12	46,19	— 0,07
Isopropylcyclohexylcétone ...	46,04	46,19	— 0,15

L'étude de la réfraction moléculaire nous permettait de voir dans quelle proportion la molécule d'alcool secondaire avait été oxydée par le mélange chromique pour donner la cétone correspondante. Dans le cas de l'isopropylcyclohexylcétone, nous avons dû recommencer plusieurs fois la réaction d'oxydation pour n'obtenir que la cétone. L'analyse élémentaire des produits que nous avons préparés a toujours confirmé les résultats donnés par le calcul de la réfraction moléculaire.

III. — Viscosité.

GÉNÉRALITÉS.

Lorsqu'un liquide se déplace dans un tube cylindrique qu'il mouille, la couche adhérente à la surface du tube est parfaitement immobile. La vitesse croît donc quand on passe d'une couche cylindrique à la surface voisine de rayon plus petit. Nulle à la surface intérieure, elle prend sa valeur maxima dans l'axe du tube. Il est donc possible de réaliser des couches voisines de vitesses différentes entre lesquelles naît un frottement, c'est-à-dire que pour maintenir les vitesses, il faut dépenser un travail. La différence essentielle d'avec les solides est que les vitesses varient non plus brusquement, quand on passe d'un point à un autre du système, mais d'une façon continue. Pour définir le frottement qui s'exerce entre deux couches contiguës, il faut considérer des couches parallèles pour lesquelles la vitesse v varie d'une façon continue. En menant la normale ox à ces couches, la vitesse v est une fonction de la distance x de la couche considérée au point o pris pour origine $v = f(x)$. Il est admis que le frottement qui s'exerce à la surface S de séparation de deux couches est parallèle aux vitesses de ces couches et est donné par la formule :

$$f = s \frac{dv}{dx}$$

où f est le coefficient mesurant le frottement intérieur,

s est l'aire de la surface de contact,

$\frac{dv}{dx}$ est le taux de variation de la vitesse normalement à cette surface.

Nous avons ainsi : $= M(\text{masse}) L^{-1} (\text{longueur}) T^{-1} (\text{temps})$.

D'après les lois de Poisseuille (195), le débit d'un liquide dans un tube circulaire étant proportionnel :

1° A la différence des pressions aux deux extrémités du tube (loi des pressions) ;

2° A la quatrième puissance du diamètre (loi des diamètres) ;

3° A l'inverse de la longueur (loi des longueurs).

$$\text{On a } \eta = \frac{\pi P R^4 T}{8 Q L}$$

où P = la différence de pression aux deux extrémités du tube,

R = son rayon,

L = sa longueur,

T = temps d'écoulement,

Q = volume écoulé.

La grandeur est appelée *viscosité absolue*. Si P , R , L , T , Q sont exprimés en unités C.G.S. (baries, cm., sec., cm³), est exprimé en unités C.G.S. absolues de viscosité, c'est-à-dire en $\frac{\text{grammes} \times \text{sec.}}{\text{cm.}}$

La viscosité relative d'un liquide par rapport à un autre liquide, pris à la même température, est égale au rapport de leurs viscosités absolues. Lorsque pour calculer la viscosité

relative on compare le temps d'écoulement T pour des volumes égaux de deux liquides à travers le même tube et avec la même pression, la formule de Poisseuille se réduit à :

$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{T_1}{T_2}$ = viscosité relative du liquide 1 par rapport au liquide 2.

Étant donné que la pression intervenant dans la formule de Poisseuille est variable et égale à chaque instant à la pression du liquide non écoulé, le calcul du temps d'écoulement doit tenir compte des variations de cette pression.

Cependant, pour un même appareil et pour un même volume écoulé des deux liquides, on a :

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{T_1 d_1}{T_2 d_2} = \frac{T_1}{T_2} d'$$

d' étant la densité relative du liquide étudié (1) par rapport au liquide (2) pris à la même température et qui peut être l'eau distillée dont on connaît la viscosité absolue. On a finalement :

$$\eta_1 = \eta_{H_2O} \frac{T}{T_{H_2O}} d = K T_1 d.$$

Appareil de mesure.

Nous avons utilisé un viscosimètre Beaumé dont la valeur de K était de 0,00179.

Le même appareil nous a permis de calculer la fluidité Barbey d'après la formule $F = \frac{K_0}{t}$, ou $K_0 = 27094$.

Bingham (196) a donné une formule reliant la fluidité, inverse de la viscosité, $= 1/\eta$ et la température.

Résultats expérimentaux :

	Viscosité à 25° gr.cm. /sec.	Fluidité	
		Barbey	Absolue
Ethylcyclohexylcarbinol	831×10^{-5}	531	120,3
Propylcyclohexylcarbinol	1697×10^{-5}	258,5	58,9
Isopropylcyclohexylcarbinol	568×10^{-5}	774,1	176,1
Hexylcyclohexylcarbinol	168×10^{-5}	2256,0	595,2
Heptylcyclohexylcarbinol	880×10^{-5}	487,3	113,6
Octylcyclohexylcarbinol	1212×10^{-5}	352,7	825,0
Ethylcyclohexylcétone	148×10^{-5}	3010,4	675,6
Propylcyclohexylcétone	$177,4 \times 10^{-5}$	2463,1	563,7
Isopropylcyclohexylcétone	$209,3 \times 10^{-5}$	2257,8	477,8

Les alkylcyclohexylcarbinols ont des viscosités nettement supérieures à celles des cétones correspondantes.

IV. — Tensions superficielles et parachors.

A) Tensions superficielles.

GÉNÉRALITÉS.

On a observé depuis fort longtemps la propriété que présente une masse de liquide abandonnée à elle-même, de prendre une forme sphérique, et la tendance qu'elle manifeste en toutes circonstances, à réduire sa surface libre au minimum. En 1752, Segner cite dans ses mémoires (197) l'observation de ces phénomènes qui sont dûs à la *tension superficielle*.

En supposant que les molécules gazeuses soient libres et se meuvent d'une manière indépendante, il faut admettre que dans les liquides les molécules étant plus rapprochées, les chocs moléculaires sont beaucoup plus fréquents et, par suite, chaque molécule se meut autour d'un centre dans une sphère d'activité moléculaire, dont la grandeur est de l'ordre de $\mu\mu$. D'autre part, sur chaque molécule liquide agissent des forces : *forces de cohésion* issues de toutes les molécules et différentes de l'attraction universelle. Il en résulte qu'à la surface des liquides, ces forces de cohésion ont une résultante dirigée à l'intérieur du liquide, normalement à sa surface.

MÉTHODES DE MESURE DE LA TENSION SUPERFICIELLE.

Les méthodes de mesure sont très nombreuses et en général peu exactes. Nous nous sommes arrêté à la méthode des gouttes (pipette de Duclaux) et à celle de Lecomte du Noüy (tensiomètre).

a) *Méthode des gouttes.*

La pipette de Duclaux est une pipette ordinaire, de 5 cc. de capacité, se terminant par un tube capillaire. Son maniement est simple. On remplit par aspiration, en intercalant un robinet entre l'aspirateur et la pipette ; quand le liquide à étudier a dépassé le trait supérieur de la pipette on ferme le robinet, on essuie avec soin l'ajutage inférieur pour qu'il se maintienne sec pendant la durée de l'écoulement, et on met ensuite l'appareil dans un thermostat sur un support fixe.

Quand le liquide a pris la température du thermostat, on ouvre le robinet et on compte les gouttes qui s'écoulent à partir du moment où le niveau du liquide passe par le trait de repaire. Avant toute opération on a eu soin de mettre au fond du thermostat quelques centimètres cubes du liquide étudié, afin que l'air soit saturé des vapeurs de ce liquide, et que les erreurs parfois très grandes, dues à l'évaporation, soient évitées.

Lorsque l'écoulement est terminé, si la dernière goutte ne se détache pas, on compte pour une demi-goutte tout le liquide qui reste ainsi retenu dans la pipette par des phénomènes de capillarité.

D'après la loi de Tate, on a :

$$\gamma = \frac{N_1}{N_2} d \times 73 \text{ dynes/cm.}$$

où N_1 = nombre de gouttes d'eau obtenues dans la pipette à 20°,

N_2 = nombre de gouttes, corrigé d'après les tables données par Duclaux, du liquide étudié à 20° dans la même pipette,

d = densité du liquide à 20° par rapport à l'eau à 20°,

73 = tension superficielle absolue de l'eau à 20°.

CORRECTIONS POUR PIPETTE DE DUCLAUX

de 5 cc., 100 gouttes d'eau distillée à 15°.

Jusqu'à 140 gouttes, on retranche 0 goutte

de 140 à 145	—	—	0 g. 5
145 à 150	—	—	1 g.
150 à 155	—	—	1 g. 5
155 à 160	—	—	2 g.
160 à 170	—	—	2 g. 5
170 à 180	—	—	3 g.
180 à 190	—	—	4 g.
190 à 200	—	—	5 g.
200 à 210	—	—	6 g.
210 à 220	—	—	7 g.
220 à 230	—	—	8 g. 5
230 à 240	—	—	10 g.
240 à 250	—	—	11 g.
250 à 260	—	—	12 g.
260 à 280	—	—	13 g.
280 à 300	—	—	14 g.

Et ainsi de suite, en retranchant une goutte de plus pour chaque vingtaine de gouttes au-delà de 300. La correction est toujours assez faible et au-delà de 300 gouttes n'a pas besoin d'être connue à plus d'une unité près.

b) Méthode de Lecomte du Nouÿ.

La méthode d'arrachement d'un anneau est aujourd'hui universellement entrée dans la pratique, sous la forme la plus simple, le « Tensiomètre ».

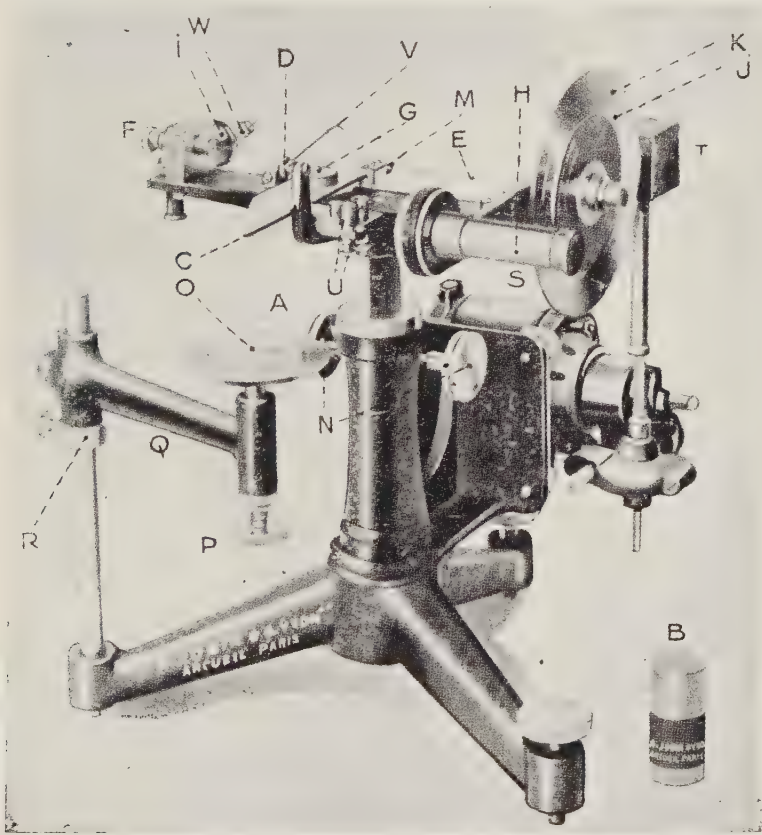


FIG. IV

Tensiomètre de Lecomte du Nouÿ.

Étalonnage. — Pour étalonner le tensiomètre en unités absolues C.G.S., on place une tare arbitraire sur l'anneau, soit directement, soit en la posant sur un petit carré de papier de poids connu. Il est préférable que la tare soit de 600 à 800 milligrammes (ordre de grandeur assez proche de la valeur la plus haute qu'on aura jamais à mesurer avec l'appareil).

La formule employée est : $\gamma = \frac{mg}{2l}$

m = tare exprimée en grammes,

g = 981 (variable suivant le lieu),

l = longueur du périmètre de l'anneau en centimètre.

Il est évident que la longueur de l'anneau doit être multipliée par 2 puisqu'il se forme deux films liquides, l'un intérieur, l'autre extérieur à l'anneau.

Supposons que l'anneau ait un périmètre de 4 centimètres exactement. On obtient (à Paris) :

$$\gamma = \frac{0,700 \times 981}{8} =$$

γ s'exprime en dynes par centimètre ou en ergs par cm^2
puisque 1 dyne = $\frac{1 \text{ erg}}{\text{cm}}$.

Les densités ont été déterminées au pycnomètre.

Ce chiffre exprime en dynes par centimètre la force appliquée à l'extrémité du levier. Comme l'appareil est construit de façon à donner précisément en dynes par centimètre directement l'effort de torsion subi par le fil, le vernier doit être amené, au moyen du bouton de réglage moleté, sur le chiffre 85,84. Dans

ces conditions le levier doit se trouver en position d'équilibre au zéro. Il suffit de quelques minutes de tâtonnements pour arriver à équilibrer l'ensemble de façon que le bras soit horizontal dans les deux cas : sans tare sur l'anneau, le vernier étant au zéro, et avec tare sur l'anneau, le vernier étant à 85,84 dans l'exemple cité. L'appareil est alors étalonné et les lectures en dynes-centimètres se font directement sur le cadran.

Mesures absolues. — L'appareil est rendu horizontal au moyen des deux vis calantes. Le liquide à étudier est placé sur une table mobile et élevé au moyen de la vis jusqu'à ce que l'anneau de platine touche le liquide. On baisse alors la table mobile de façon que l'anneau soit arraché du liquide.

On constate qu'il porte sur sa périphérie un certain nombre de gouttelettes adhérentes : le poids de ces gouttes (dans certains cas il se forme un film sur l'anneau) affecterait les lectures, il convient donc d'en tenir compte, ce qui se fait d'une façon simple en réglant la position du zéro pendant que l'anneau est ainsi alourdi de ces gouttes. Lorsqu'on a affaire à un liquide dont la densité est différente, un nouveau réglage est nécessaire.

Toutes les fois que c'est la valeur absolue de la mesure qu'il faut connaître, et non des variations de tension superficielle on manœuvre à la fois le bouton commandant la table mobile et le bouton commandant le mouvement du vernier, de telle façon que le bras de levier qui porte l'anneau, et qu'on vise dans la lunette, demeure à la position zéro, horizontal, pendant toute la durée de la mesure jusqu'à l'arrachement. Quand le vernier indique qu'on est près de la rupture, on agit avec une grande douceur afin de ne pas dépasser la valeur réelle, et afin que la rupture se produise bien quand le bras est encore horizontal.

Les résultats des deux méthodes sont comparables, nous avons préféré l'emploi du tensiomètre qui est plus rapide que la méthode des gouttes, surtout pour les alkylcyclohexylcarbinols.

B) *Parachors.*

Macleod (198) a donné une relation entre la tension superficielle et la densité. En 1924, Sugden (199) reprend cette relation, la modifie et fait connaître une relation entre la tension superficielle, la densité et la composition chimique exprimée

dans la formule $P = \gamma^{1/4} \frac{M}{D-d}$

γ = tension superficielle liquide ;

M = poids moléculaire ;

D = densité du liquide ;

d = densité de la vapeur.

P est désigné sous le nom de Parachor.

Cet auteur calcule la valeur du Parachor pour un grand nombre de corps et déduit ainsi les valeurs de Parachors atomiques suivantes :

$$C = 4,8 ; H = 17,1 ; O = 20 ; \Delta = 23,2 ;$$

Fermeture du noyau à six atomes de $C = 6,1$.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

	Tensions superficielles à 20° (dynes /cm.)	Parachor trouvé	Parachor calculé
Ethylcyclohexylcarbinol	35,7	380,29	377,10
Propylcyclohexylcarbinol	35,0	418,90	416,10
Isopropylcyclohexylcarbinol .	34,7	417,11	416,10
Hexylcyclohexylcarbinol	34,0	534,77	533,10
Heptylcyclohexylcarbinol	33,4	577,00	572,00
Octylcyclohexylcarbinol	33,1 *	615,43	611,10
Ethylcyclohexylcétone	33,0	363,05	366,10
Propylcyclohexylcétone	32,0	406,49	405,10
Isopropylcyclohexylcétone ...	30,4	407,40	405,10

En examinant ce tableau, nous voyons que les tensions superficielles diminuent quand le poids moléculaire augmente.

La tension superficielle d'une cétone est plus faible que celle de l'alcool secondaire correspondant.

V. — Effet Raman.

L'étude de l'effet Raman nous fait mieux connaître l'édifice moléculaire des corps purs. C'est pourquoi, nous avons étudié les spectres Raman des substances que nous avons préparées.

Après avoir rappelé les caractères essentiels et exposé un résumé de la technique de l'effet Raman, nous en ferons l'application aux alcools secondaires et aux cétones alicycliques dont nous avons réalisé la préparation.

A. — CARACTÈRES ESSENTIELS DE L'EFFET RAMAN.

Lorsqu'une radiation monochromatique de fréquence N éclaire un milieu homogène transparent, une partie de l'énergie incidente est réfléchie, une partie est transmise, une partie est absorbée et une partie est diffusée dans toutes les directions.

En examinant au spectrographe la lumière diffusée perpendiculairement au faisceau éclairant, on observe que la radiation incidente est modifiée par diffusion :

1° Des spectres secondaires apparaissent de chaque côté et dans le voisinage immédiat de la raie de diffusion fondamentale. MM. Cabannes et Daure (1928) ont montré que ces spectres secondaires sont continus dans le cas des liquides et des solides. Ce spectre continu n'est pas rigoureusement symétrique de part et d'autre de la radiation incidente, mais se prolonge un peu plus vers le rouge que vers le violet. Gerhlach trouve à partir

de la raie 4047 un élargissement de 22 Å vers le rouge et de 16 Å vers le violet. Rasetti (1929) a trouvé que dans le cas des gaz, ces spectres secondaires sont résolus en bandes très fines.

Dans tous les cas, l'intensité totale des radiations qui forment ces spectres est inférieure au dixième de l'intensité de la raie fondamentale.

2° De part et d'autre de la raie fondamentale et à grandes distances de celle-ci apparaissent des raies ou des bandes étroites, généralement en petit nombre et de fréquence $N_k = N - n_k$ ($N - n_1, N - n_2, N - n_3$, etc.) et $N_k = N + n_k$ ($N + n_1, N + n_2, N + n_3$, etc.). N représente la fréquence de la radiation monochromatique incidente, n_1, n_2, n_3 varient suivant le milieu diffusant et forment le spectre Raman.

En étudiant au spectrographe la lumière ainsi réémise, on voit sur la plaque photographique :

1° la radiation excitatrice ou raie de la lumière incidente ;

2° des raies Raman dont la distance à la raie excitatrice dépend du milieu lui-même et est indépendante de la radiation excitatrice.

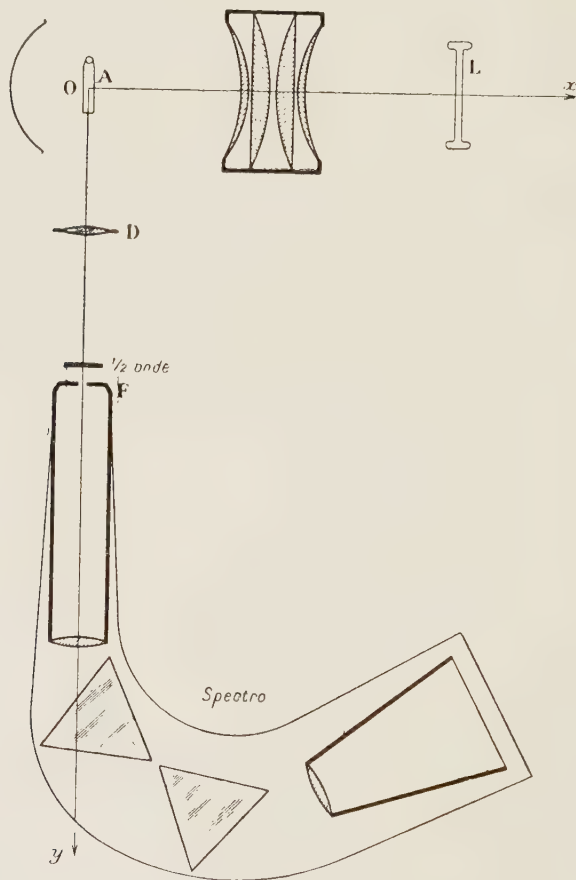
(Par distance, les physiciens entendent la différence n_k des fréquences entre la raie Raman et la raie excitatrice ; on l'appelle fréquence caractéristique ou fréquence Raman et on la mesure en nombre d'ondes par cm.

Les raies $N_k = N + n_k$ en raies positives sont laissées de côté parce qu'elles sont très faibles dès qu'elles s'écartent un peu de la radiation excitatrice. Au contraire, les raies de fréquence $N_k = N - n_k$ ou raies négatives ou encore raies de Stokes offrent seules de l'intérêt pour le chimiste parce qu'elles sont les plus intenses et que leur intensité ne dépend pas de leur place.

Sur la nature des renseignements que peut fournir au chimiste l'étude de l'effet Raman, on consultera avec profit le livre de Kohlrausch : (*Smekal Raman Effekt* (J. Springer, Berlin).

B. — TECHNIQUE ET APPAREILLAGE.

Pour la mesure de l'effet Raman, nous avons utilisé le schéma général de montage employé par MM. Bourguel et Dupont.

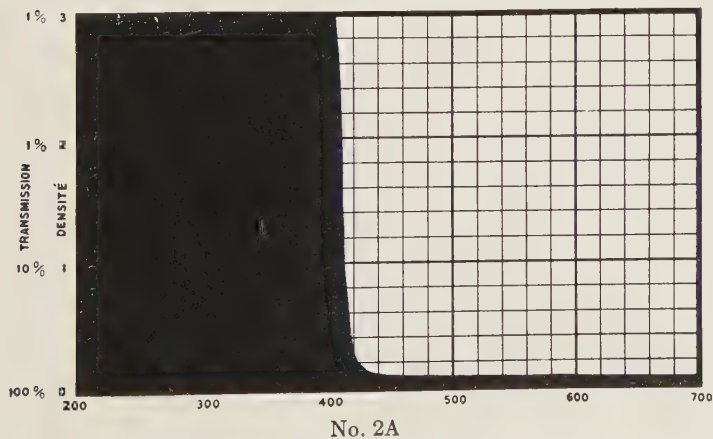


Le spectrographe dont nous nous sommes servi a une dispersion linéaire de 20-50 unités $\text{\AA}^\circ$ au millimètre et est ouvert à $f/3$. Grâce à sa luminosité, nous pouvions opérer sur de petites quantités de liquide et utiliser une fente assez fine. La source de lumière était une lampe en quartz à vapeur de mercure. L'intervalle spectral observé est compris entre 4080 et 5100 $\text{\AA}^\circ$.

Nous avons adopté le filtre Wratten 2A dont voici les caractéristiques :

PERCENTAGE TRANSMISSION

Filter No.:		0	1	2	2A	3	3N5	4	5	5N5
Total Transmission:		89.0	89.0	89.0	88.0	86.0	27.0	83.5	79.6	25.0
Wave Length	400	85.0	85.0	30.0						
	10	85.5	85.5	46.8	1.00					
	20	86.0	86.0	62.8	54.3					
	30	86.5	86.5	76.6	75.6					
	40	87.0	87.0	79.5	83.0		0.10			
	50	87.4	87.4	82.5	85.0	4.00	3.99			
	60	87.8	87.8	84.5	86.0	39.9	15.7	2.50		
	70	88.2	88.2	85.6	86.8	70.4	28.9	56.0	1.00	0.10
	80	88.5	88.5	86.5	87.5	82.2	33.9	70.4	8.81	1.57
	90	88.7	88.7	87.0	88.0	85.0	32.2	77.7	29.6	6.66
	500	88.9	88.9	87.5	88.4	86.2	29.5	81.0	47.9	15.8
	10	89.1	89.1	87.9	88.7	87.0	27.6	83.9	63.1	22.4
	20	89.3	89.3	88.3	89.1	87.5	27.0	85.5	74.1	25.7
	30	89.4	89.4	88.6	89.4	87.8	27.6	86.5	81.5	26.9
	40	89.5	89.5	88.9	89.5	88.2	28.9	87.2	82.1	28.8
	50	89.6	89.6	89.1	89.6	88.5	30.9	87.7	83.8	30.8
	60	89.7	89.7	89.3	89.7	89.2	32.4	88.0	84.8	32.3
	70	89.8	89.8	89.5	89.8	89.4	33.2	88.4	85.5	33.1
	80	89.9	89.9	89.6	89.9	89.5	33.2	88.8	86.0	33.1
	90	90.0	90.0	89.7	90.0	89.6	33.2	89.1	86.5	33.1
	600	90.0	90.0	89.8	90.0	89.7	32.3	89.3	87.0	32.3
	10	90.0	90.0	89.9	90.0	89.8	31.0	89.5	87.3	31.6
	20	90.0	90.0	90.0	90.0	89.9	29.5	89.7	87.6	30.2
	30	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	28.8	89.8	87.8	29.4
	40	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	28.8	89.9	88.0	28.8
	50	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	28.2	90.0	88.2	28.8
	60	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	28.2	90.0	88.4	28.8
	70	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	28.0	90.0	88.6	28.8
	80	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	28.2	90.0	88.8	28.8
	90	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	28.2	90.0	88.9	29.5
	700	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	28.8	90.0	89.0	30.1



D'après " Wratten Light Filters ".

C. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

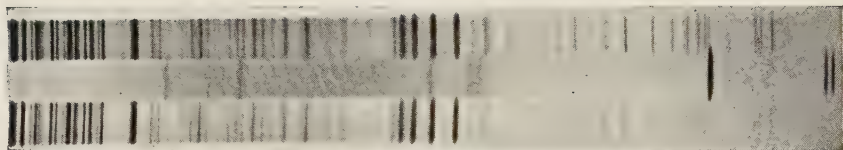
Nous avons étudié les spectres Raman des substances suivantes :

Alkylcyclohexylcarbinols :

Ethylcyclohexylcarbinol,
Propylcyclohexylcarbinol,
Isopropylcyclohexylcarbinol,
Hexylcyclohexylcarbinol,
Heptylcyclohexylcarbinol,
Octylcyclohexylcarbinol ;

Alkylcyclohexylcétones :

Méthylcyclohexylcétone,
Ethylcyclohexylcétone.

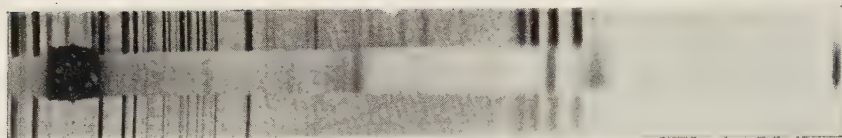


Ethylcyclohexylcarbinol.

ff	296
ff	433
f large	780
f	839
ff	966
FF	1034
F	1257
f large	1346
FF	1444
	2771
	2876
	2928

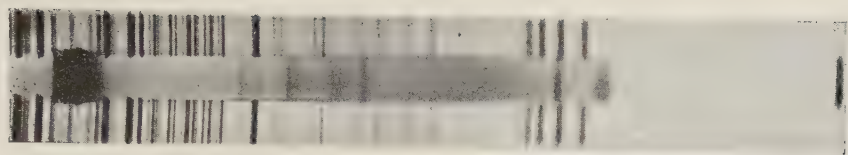
Propylcyclohexylcarbinol.

f large	296
ff	433
f large	780
ff	839
ff	895
ff	966
FF	1034
ff	1082
ff	1133
ff	1185
F	1257
f	1298
f large	1346
FF	1444
	2771
	2876
	2928



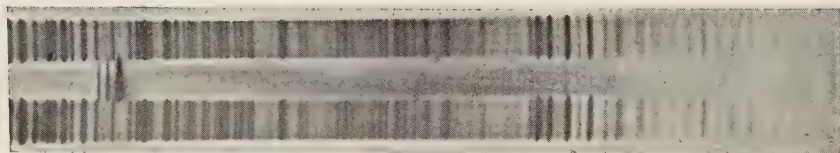
Isopropylcyclohexylcarbinol.

ff	296
fff	433
ff	476
ff	520
Ff	666
fff	885
fff	957
F.F	1034
ff	1082
Ff	1130
f large	1220
ff	1257
f large	1342
f large	4603
FF	1384



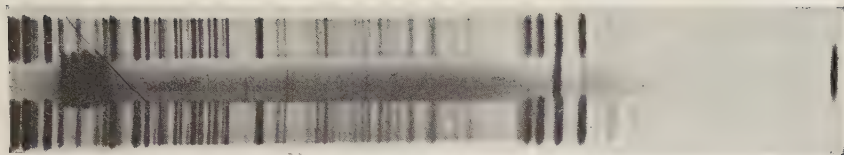
Hexylcyclohexylcarbinol.

fff ?	433
fff ?	523
F large	742
ff	839
ff	895
ff	966
F large	1034
fff	1082
fff	1133
ff	1185
F	1257
F	1298
FVF	1444



Heptylcyclohexylcarbinol.

f large	780
ff ?	966
F	1034
fff ?	1133
ff	1185
F	1257
f	1298
F	1444



Octylcyclohexylcarbinol.

F large	742
F large	1001
f large	1012
fff	1185
f large	1215
fff	1257
ff	1283
F	1444

PRINCIPALES RATES EN CM¹

ALKYL CYCLOHEXYLCARBINOLS					CARBURES CYCLANIQUES			
<i>Ethyl-</i>	<i>Propyl-</i>	<i>Isopropyl-</i>	<i>Hexyl-</i>	<i>Heptyl-</i>	<i>Octyl-</i>	<i>Cyclo- hexane</i>	<i>Méthyl- cyclohexane</i>	<i>Ethyl- cyclohexane</i>
296	296							
433	433	433	433					
		476						
		520						
		666						
			742		742			
780	780			780		801	775	791
839	839		839	839				
	895	885	895					
966	966	957	966	966	966			
					1001			
1034	1034	1034	1034	1034	1012			
	1082	1082	1082					
	1133	1130	1133	1133				
	1185	1185	1185	1185	1185			
		1220			1215			
	1257	1257	1257	1257	1257	1268	1266	1262
	1298		1298	1298	1284			
	1346	1342						
1346	1444	1432	1444	1444	1444	1440	1447	1446
1444	2771	2771	2771	2771	2771			
2771	2876	2876	2876	2876	2876			
2876	2928	2928	2928	2928	2928			
2928								

*
* *

Dans l'étude des alcools, tous les clichés sont à peu près identiques ; en effet :

La raie 1444, caractéristique du groupement CH_2 , se retrouve dans tous nos clichés.

Il en est de même pour les raies 1257, 1133, 1010, 1030, 966, et 839.

Cependant, avec la longueur de la chaîne grasse on voit se déplacer la raie 1344 de l'éthyl- à 1346 pour le propyl-, à 1342 pour l'isopropyl-.

Dans les clichés suivants, cette raie a disparu et on voit apparaître la raie 1298 fixe du propyl- à l'octyl- dans la chaîne grasse linéaire non ramifiée.

Dans les fréquences Raman inférieures à 800, le spectre Raman est variable suivant la structure de l'alcool étudié.

Il est à remarquer que la création d'une fonction *alcool* ne modifie guère le spectre Raman du carbure dont il dérive ; en effet, pour l'éthylcyclohexane les raies principales sont :

$$791 - 1262 - 1446,$$

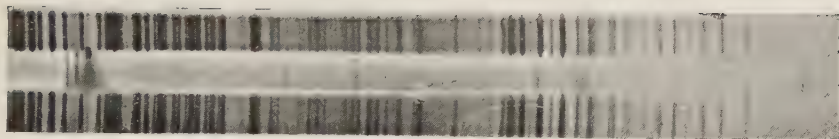
alors que nous avons pour l'éthylcyclohexylcarbinol :

$$780 - 1257 - 1444.$$



Méthylcyclohexylcétone.

f nette	320
fff	381
m	437
F nette	603
forte nette	764
forte nette	814
forte nette	1032
fff	1120
large F	1257
large très forte	1444
large forte	1709



Ethylcyclohexylcétone.

fine nette	134
fine nette	243
fine nette	296
très floue	381
fine nette	437
fine nette	696
ff	764
f	814
f	938
forte nette	1032
faible floue	1257
large nette	1444
forte	1709

*
* *

Pour les cétones, nous constatons que les spectres du méthyl- et de l'éthyl- sont semblables, la raie caractéristique du groupement CO (1709) conserve la même position.

Le cliché Raman de la méthylcyclohexylcétone préparée en oxydant le méthylcyclohexylcarbinol est identique à la cétone obtenue par transposition moléculaire résultant de l'action de $\text{CH}_3\text{-Mg-Br}$ sur la chlorhydrine du subérène.

L'éthylcyclohexylcarbinol préparé en faisant agir $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Mg-Br}$ sur le chloro-2-cycloheptanol-1 est identique à celui qui avait été annoncé par Bouvault et Chéreau.

L'étude des spectres Raman confirme donc les résultats précédemment obtenus.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans la première partie de notre travail, nous avons généralisé la transposition moléculaire permettant de passer du cycle en C_7 au cycle en C_6 en apportant deux exemples nouveaux de cette régression de cycle. Nous avons confirmé les observations faites antérieurement par M. Godchot et Mlle Cauquil. Comme ces deux auteurs, nous avons remarqué qu'il y avait passage intégral du cycle cycloheptanique au cycle cyclohexanique.

Dans la seconde partie, nous avons fait la synthèse de nouveaux alcools cyclaniques de formule $C_6H_{11}-CHOH-R$ et nous avons préparé l'isopropylcyclohexylcétone.

Dans la dernière partie, nous avons entrepris une étude comparée des densités, des réfractions moléculaires, des viscosités des tensions superficielles, des parachors et de l'effet Raman de ces composés.

BIBLIOGRAPHIE

PREMIERE PARTIE.

TRANSPOSITIONS MOLÉCULAIRES EN SÉRIE ALICYCLIQUE.

CHAPITRE I.

HISTORIQUE DES TRANSPOSITIONS MOLÉCULAIRES

PRÉLIMINAIRES.

- (1) VAVON, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, (4), **49**, 989.
- (2) BAEYER, *Ber.*, 1885, **18**, 2278.
- (3) NAMETKINE et Mlle NOROSOWA, *J. de Ch. Ph. russe*, 1915, **47**, 1925.
- (4) WALLACH, *Ann.*, 1907, **353**, 325.
- (6) HALLER, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, (4), **31**, 1135.
- (7) HÜCKEL, *Ber.*, 1920, **53**, 1278.
- (8) HÜCKEL, *L'état présent de la théorie des tensions*. 1927, Berlin.
- (9) THORPE et INGOLD, *Chem. Soc.*, 1921, **119**, 305.
- (10) HÜCKEL, *Ann.*, 1925, **441**, 1 ; 1927, **451**, 109 ; 1927, **453**, 163 ;
Fortschritte der Chemie, 1927, **19**, 4^e fascicule.
- (11) PERKIN JR, *Ber.*, 1902, **35**, 2105.
- (12) RUZICKA, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, (4), **43**, 1146 ; *Helvetica Chimica Acta*, 1926, **9**, 249, 339, 389, 499.
- (13) SACHSE, *Ber.*, 1890, **23**, 1363 ; *Z. f. Ph. Ch.*, 1892, **10**, 203 ;
1893, **11**, 185.

- (14) MOHR, *J. prakt. Ch.*, (2) **98**, 315, 349; 1922, **103**, 316; 1924, **107**, 381.
(15) SCHRAUT et GÖRIG, *Ber.*, 1923, **56**, 1900.
(16) W. HÜCKEL et NEUNHÖFFER, *Ann.*, 1930, **477**, 59.
(17) VAVON et MITCHOVITCH, *C. R.*, 1928, **186**, 702.
(18) W. HÜCKEL, *Ann.*, 1930, **477**, 134.
(19) TIMMERMANS, *J. de Ch. Phys.*, 1930, **27**, 65.
(20) WRIGHT, *Am. Chem. Soc.*, 1917, **39**, 1515.
(21) VAVON, ANZIANI, HERVYNK, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, (4), **41**, 357.
(22) VAVON et COLLIER, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1927, 41, 357.
(23) VAVON, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, (4), **49**, 992.
(24) RUZICKA, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, (4), **43**, 1172.
(25) GODCHOT, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, (5), **1**, 1171.

A) Transpositions moléculaires par extension de cycle.

I. Passage de C_5 à C_6 .

- (26) RADULESCU et GEORGHIU, *Ber.*, 1927, **60**, 186.
(27) GEORGHIU, *C. R.*, 1934, **198**, 75.
(28) MEISER, *Ber.*, 1889, **32**, 2055.
(29) GODCHOT et TABOURY, *C. R.*, 1912, **154**, 1625.
(30) HÜCKEL, *Ann.*, 1930, **477**, 131.
(31) MEERWEIN et UNKEL, *Ann.*, 1910, **376**, 152.
(32) WALLACH, *Ann.*, 1907, **353**, 308.
(33) MEERWEIN et PROBST, *Ann.*, 1913, **396**, 225.
(34) MEERWEIN et KREMERS, *Ann.*, 1919, **419**, 159.
(35) MEERWEIN et PROBST, *Ann.*, 1913, **396**, 225.
(36) MEERWEIN et UNKEL, *Ann.*, 1910, **376**, 154.

II. Passage de C_6 à C_7 .

- (37) WALLACH, *Ann.*, 1907, **353**, 326.
- (38) DEMJANOW, *J. Soc. ph. chim. russe*, **35**, 30 ; 1914, **36**, 166.
- (39) TABOURIECH, *C. R.*, 1913, **156**, 75.
- (40) TABOURIECH, *C. R.*, 1909, **149**, 605.
- (41) TABOURIECH, *C. R.*, 1909, **149**, 862.
- (42) TABOURIECH, *C. R.*, 1910, **150**, 1606.
- (43) TABOURIECH, *Bull. Soc. Chim.*, 1912, (4), **11**, 793.
- (44) MEERWEIN et KREMERS, *Ann.*, 1913, **396**, 233.
- (45) MEERWEIN et KREMERS, *Ann.*, 1919, **419**, 165.
- (46) MEERWEIN et KREMERS, *Ann.*, 1913, **396**, 239 ; 1919, **419**, 169.
- (47) MOSETTIG et BURGER, *Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 3456-3463.
- (48) TIFFENEAU, WEIL, GUTMAN et TCHOUBAR, *C. R.*, 1935, **201**, 277.
- (49) PRÉVOST, DANZELOT et BALLA, *C. R.*, 1924, **198**, 1041.

III. Passage de C_7^* à C_8 .

- (50) WALLACH, *Ann.*, 1907, **353**, 327.
- (51) GODCHOT et Mlle CAUQUIL, *C. R.*, 1928, **186**, 767.
- (52) HAWORTH et PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 1894, **65**, 599.
- (53) GODCHOT et Mlle CAUQUIL, *C. R. du Congrès de Chimie industrielle de Prague*.
- (54) TABOURIECH, *C. R.*, 1914, **156**, 199.
- (55) MEERWEIN, *Ann.*, 1919, **419**, 129.
- (56) GODCHOT et Mlle CAUQUIL, *C. R.*, 1931, **192**, 962.
- (57) MOSETTIG et BURGER, *Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 3456-3463.

IV. Passage de C_8 en C_9 .

- (58) GODCHOT et Mlle CAUQUIL, *C. R.*, 1927, **185**, 1202.
- (59) RUZICKA et BOEKNOOGEN, *Helv. Chim. Acta*, 1931, **14**, 1319.

B) Transpositions moléculaires par régression de cycle.

I. Passage de C_8 à C_7 .

- (60) MOUSSERON, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, (4), **51**, 802.
- (61) GODCHOT, MOUSSERON et GRANGER, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, (5),
2, 1101 ; *C. R.*, 1935, **200**, 48.

II. Passage de C_7 à C_6 .

- (62) FAWORSKI et BAJOWSKI, *J. Phys. Chim. russe*, 1920, **50**, 582.
- (63) BLAISE, *C. R.*, 1902, **134**, 551.
- (64) GRIGNARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1903, (3), **29**, 944.
- (65) BAEYER et VILLIGER, *Ber.*, 1902, **35**, 1202.
- (66) GRIGNARD, *C. R.*, 1905, **141**, 44.
- (67) L. HENRY, *C. R.*, **145**, 407 et 453.
- (68) FOURNEAU et TIFFENEAU, *C. R.*, 1907, **145**, 453 ; 1908, **146**, 697.
- (69) GODCHOT et Mlle CAUQUIL, *C. R.*, 1928, **186**, 375.
- (70) BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1903, (3), **29**, 1050.
- (71) WALLACH, *Ann.*, 1908, **360**, 45.
- (72) AUWERS et ELLINGER, *Ann.*, 1912, **387**, 225.
- (73) GODCHOT et Mlle CAUQUIL, *C. R.*, 1928, **186**, 375.
- (74) SABATIER et MAILHE, *C. R.*, 1904, **129**, 343.
- (75) AUWERS et TROPMAN, *Ber.*, 1915, **48**, 1220.
- (76) GODCHOT et MOUSSERON, *C. R.*, 1934, **198**, 2000 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1934, (5), **1**, 1625.
- (77) TIFFENEAU, WEIL, GUTMAN et Mlle TCHOUBAR, *C. R.*, 1935,
201, 277.

III. Passage de C_6 en C_5 .

- (78) GODCHOT et MOUSSERON, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, (5), **1**, 1625 ;
C. R., 1934, **198**, 2000.
- (79) TIFFENEAU et Mlle LÉVY, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, (4), **49**, 1847.
- (80) GODCHOT et TABOURY, C. R., 1912, **154**, 1625.
- (81) GODCHOT et MOUSSERON, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, **53**, 25.
- (82) WILSON et READ, *Chem. Soc. London*, 1935, 1269.
- (83) GODCHOT et MOUSSERON, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, (4), **51**, 1277.
- (84) MOUSSERON et SOUCHE, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, (5), **2**, 1102.
- (85) BEDOS et RUYER, C. R., 1929, **188**, 962.
- (86) LÉVY et SFIRAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, (4), **49**, 1830.
- (87) SHERWOOD, SHORT et WOODSTOCK, *Chem. Soc. London*, 1936,
322.
- (88) TIFFENEAU, C. R., 1903, **137**, 989.
- (89) TIFFENEAU, C. R., 1914, **159**, 771 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1914,
(4), **15**, 79-80.
- (90) DE RESSÉGUIER, *Bull. Soc. Chim.*, (4), **15**, 175-186.
- (91) TIFFENEAU et ORÉKOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1920, **27**, 7 et 782.
- (92) TIFFENEAU et Mlle TCHOUBAR, C. R., 1934, **199**, 360.
- (93) BARTLETT et ROSENWALD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1990.
- (94) GODCHOT, MOUSSERON et GRANGER, *Bull. Soc. Chim.*, 1935,
(5), **2**, 1101 ; C. R., 1935, **200**, 48.
- (95) GODCHOT, C. R., 1923, **176**, 448.
- (96) BARTLETT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1990.
- (97) GODCHOT et BEDOS, C. R., 1924, **178**, 1184.
- (98) BEDOS, C. R., 1929, **189**, 255.
- (99) GODCHOT, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, (5), **1**, 1183.
- (100) CLEMO et ORMSTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **100**, 362.
- (101) GODCHOT et BEDOS, C. R., 1926, **182**, 292.
- (102) GODCHOT et BEDOS, C. R., 1927, **184**, 208.
- (103) GODCHOT et BEDOS, C. R., 1922, **174**, 461 ; *Bull. Soc. Chim.*,
1925, (4), **37**, 1458.
- (104) BRUNEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1903, (3), **29**, 131.

- (105) PRIESCHAJEW, *Ber.*, 1909, **42**, 4811.
(106) GOUGH, HUNTER et KENNYON, *J. Chem. Soc.*, 1926, **129**, 2052.
(107) GODCHOT, BEDOS et Mlle CAUQUIL, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, (4), **43**, 521.
(108) GODCHOT et Mlle CAUQUIL, *C. R.*, 1928, **186**, 375.
(109) VAVON et MITCHOVITCH, *C. R.*, 1928, **186**, 702 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1928, (4), **45**, 965.
(110) TIFFENEAU, *C. R.*, 1932, **195**, 1284.
(111) TIFFENEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1914, **15**, 79 ; *C. R.*, **159**, 771.
(112) NENITZESCU, *Ber.*, 1932, **65**, 807.
(113) Mme PERLIN-BORREL, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, (4), **51**, 994.
(114) TIFFENEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, (4), **53**, 15.
(115) TIFFENEAU, *C. R.*, 1903, **137**, 989.
(116) TIFFENEAU, DITZ et Mlle TCHOUBAR, *C. R.*, 1934, **198**, 1039.
(117) BOUVEAULT et CHÉREAU, *C. R.*, 1906, **142**, 1086.
(118) VAVON et MITCHOVITCH, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, (4), **45**, 965.
(119) VAVON et GUÉDON, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, (4), **47**, 904.
(120) TIFFENEAU et Mlle TCHOUBAR, *C. R.*, 1934, **198**, 941.
(121) TIFFENEAU, *C. R.*, 1902, **134**, 774.
(122) GODCHOT et BEDOS, *C. R.*, 1925, **180**, 751 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 96.
(123) Mme PERLIN-BORREL, *Thèse de Sciences*, 1931, Nancy.
(124) MITCHOVITCH, *Thèse de Sciences*, 1928, Nancy.
(125) GODCHOT et BEDOS, *C. R.*, 1924, **178**, 1184.
(126) TIFFENEAU et Mlle TCHOUBAR, *C. R.* 1934, **199**, 1624 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1935, (4), **2**, 177.
(127) PALFREY et ROTHSTEIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, **43**, 1122.
(128) BARTLETT et ROSENWALD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1993.
(129) NAMETKINE et DELAKTOWSKY, *Ber.*, 1924, **57**, 588.
(130) TIFFENEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, **3**, 1951.
(131) SSERGIJEWSKAJA, *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, 1930, **62**, 2187.
(132) HUCKEL, *Ann.*, 1930, **477**, 131.
(133) ZELINSKY et GUTT, *Ber.*, 41, 2075.

CHAPITRE II.

I. Préparation des matières premières.

- (I31) BRUGNATELLI, *Gmelins Handbuch der Organ. Chemie*, **3**, 563.
- (I32) DALE, SCHORLEMMER, *Ann.*, 1879, **199**, 146.
- (I33) MARKOWNIKOW, *Ber.*, 1893, **26**, 3089..
- (I34) BROMEIS, *Ann.*, **35**, 89.
- (I35) LAURENT, *Ann.*, **28**, 258.
- (I36) BROMEIS, *Ann.*, **35**, 96.
- (I37) SACC., *Ann.*, **51**, 226.
- (I38) TILLEY, *Ann.*, **39**, 166.
- (I39) WIRZ, *Ann.*, **104**, 271.
- (I40) ARPPE, *Ann.*, **120**, 292.
- (I41) POUCHET, *Jahresbericht über die Fortschritte Chemie*, **1874**, 358.
- (I42) ARPPE, *Ann.*, **120**, 288 ; **124**, 89.
- (I43) MAQUENNE, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **21**, 1061.
- (I44) BOUSSINGAULT, *Ann.*, **19**, 308.
- (I45) TILLEY, *Ann.*, **39**, 166.
- (I46) DALE, SCHORLEMMER, *Ann.*, **199**, 147.
- (I47) MARKOWNIKOW, *J. f. Pr. Ch.*, (2), **49**, 412.
- (I48) BLANC, *Bull. Soc. Chim.*, 1908, (4), **3**, 779.
- (I49) WISCLONUS, MAYER, *Ann.*, **275**, 357.
- (I50) RUZICKA et BRUGGER, *Helv. Chim. Acta*, 1926, **9**, 339 et 499.
- (I51) CORNUBERT, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, (4), **41**, 541.
- (I52) GODCHOT et Mlle CAUQUIL, *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air*, 1932, n° 7.
- (I53) MARKOWNIKOW, *J. f. Pr. Ch.*, (2), **49**, 115.
- (I54) WILLSTATTER, *Ann.*, **317**, 218.
- (I55) HARRIES et TANK, *Ber.*, 1908, **41**, 1709.
- (I56) CHATTAWAY, *Trans. Chem. Soc.*, 1909, **129**, 464.

- (157) BÉHAL et DETOEUF, *C. R.*, 1911, **153**, 681.
(158) WURTZ, *C. R.*, **24**, 436.
(159) DETOEUF, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, (4), **31**, 102.
(160) GODCHOT et Mlle CAUQUIL, *C. R.*, 1928, **186**, 375.

II. Préparation de l'éthylcyclohexylcétone.

- (161) BAEYER, *Ann.*, 1894, **278**, 99.
(162) MARKOWNIKOW, *Ann.*, 1898, **302**, 21.
(163) MENTSHUTKIN, *J. Chem. Soc. London*, 1906, **89**, 1534.
(164) ZELINSKY, *Ber.*, 1901, **34**, 2800.
(165) BAEYER, *Ann.*, 1894, **278**, 1894.
(166) FREUNDLER, *Bull. Soc. Chim.*, 1906, (3), **35**, 544.
(167) WAHL et MEYER, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, (4), **3**, 957.
(168) FAWORSKI et BORGMAN, *Ber.*, 1907, **40**, 4164.
(169) HELL et SCHAAL, *Ber.*, 1909, **42**, 2232.
(170) SCHARWIN, *Ber.*, 1897, **30**, 2864.
(171) HELL et SCHAAL, *Ber.*, 1909, **42**, 2232.
(172) MEERWEIN, *Ann.*, **419**, 167.

III. Préparation de la propylecyclohexylcétone.

- (173) GODCHOT, CAUQUIL, PINEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, (5), **3**.
(174) SIMONIS et ARAND, *Ber.*, 1909, **42**, 4500.
(175) FOURNIER, *C. R.*, 1901, **132**, 683 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1904 (3), **31**, 483.
(176) G. DARZENS, H. ROST, *C. R.*, 1911, **153**, 773.
(177) DOURIS, *C. R.*, 1913, **157**, 57.

DEUXIÈME PARTIE

NOUVELLES SYNTHÈSES EN SÉRIE ALICYCLIQUE.

- (178) PERKIN, *J. Chem. Soc. London*, 1884, **45**, 477.
- (179) KAHLBAUM, *Siede Temperatur und Druck, Leipzig*, 1885.
- (180) BRUHL, *Ann.*, 1880, **203**, 28.
- (181) ERLÉNMYER, SIGEL, *Ann.*, 1875, **176**, 342.
- (182) SCHLOTTERBECK, *Ber.*, 1907, **40**, 481.
- (183) SEMMLER, *Ber.*, 1909, **42**, 1161.
- (184) BOUIS, *Jahresbericht über d. Fort. Chem.*, **1885**, 524.
- (185) SEMMLER, *Ber.*, 1909, **42**, 1161.
- (186) SCHIRMEL et Co, *Chem. Zentralblatt*, 1889, **1**, 1043.
- (187) SCHIRMEL et Co, *Chem. Zentralblatt*, 1909, **11**, 1375.
- (188) BLAISE, *C. R.*, 1904, **138**, 699 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1904, (3), **31**, 492.
- (189) WALBAUM, STEPHAN, *Ber.*, 1900, **33**, 2303.
- (190) BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1904, (3), **31**, 1326.
- (191) BAGARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1907, (4), **1**, 351.

TROISIÈME PARTIE

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES.

- (192) FAWORSKI, CHARITONOWA, *J. Ch. Ph. russe*, **44**, 1393.
- (193) DARMOIS, *C. R.*, 1920, **171**, 952.
- (194) M. GODCHOT et Mlle CAUQUIL, *C. R.*, 1930, **191**, 1326.
- (195) POISEUILLE, *C. R.*, 1842, **15**, 1167 ; *Annales de Chimie et de Physique*, 1893, 36.
- (196) BINGHAM, *Bull. Soc. Chim.*, 1910, (3), **8**, 484.
- (197) SEGNER, d'après CHWOLSON, *Traité de Physique*, Paris, 1907, vol. I, 594.
- (198) MACLEOD, *Trans. Faraday Soc.*, 1923, **19**, 38.
- (199) SUGDEN, *Journ. Chem. Soc.*, 1924, 1177-1251.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	11
--------------------	----

PREMIÈRE PARTIE.

TRANSPOSITIONS MOLÉCULAIRES EN SÉRIE ALICYCLIQUE.

CHAPITRE I.

Historique des transpositions moléculaires.

PRÉLIMINAIRES	15
A. <i>Transpositions moléculaires par extension de cycle</i>	27
I. Passage de C_5 à C_6	27
II. Passage de C_6 à C_7	39
III. Passage de C_7 à C_8	45
IV. Passage de C_8 à C_9	48
B. <i>Transpositions moléculaires par régression de cycle</i>	50
I. Passage de C_8 à C_7	50
II. Passage de C_7 à C_6	51
III. Passage de C_6 à C_5	63

1 ^o Aminocyclanols	64
2 ^o Epoxydes	68
3 ^o Halohydrines	72
4 ^o Réactions comparées des époxydes et des halo- drines	84
5 ^o α -chlorocyclohexanones	101
6 ^o Cyclohexanediols-I-2	114

CHAPITRE II.

Nouveaux exemples de passage du cycle cycloheptanique au cycle cyclohexanique

125

I. *Préparation des matières premières*

127

1 ^o Acide subérique	127
2 ^o Subérone ou cycloheptanone	130
3 ^o Subérol ou cycloheptanol	136
4 ^o Subérène ou cycloheptène	137
5 ^o Chlorhydrine du subérène ou chloro-2-cycloheptanol-I.	138

II. *Préparation de l'éthylcyclohexylcétone*

143

1 ^o Par transposition moléculaire	143
2 ^o Par oxydation de l'alcool obtenu en faisant réagir le bromure de cyclohexylmagnésium sur l'aldéhyde pro- pylique normale	151

III. *Préparation de la propylcyclohexylcétone*

168

1 ^o Par transposition moléculaire	168
2 ^o Par oxydation de l'alcool obtenu en faisant réagir le bromure de cyclohexylmagnésium sur l'aldéhyde bu- tylique normale	173

DEUXIÈME PARTIE

NOUVELLES SYNTHÈSES EN SÉRIE ALICYCLIQUE.

A. <i>Alcools secondaires</i>	183
I. Isopropylcyclohexylcarbinol	184
II. Hexylcyclohexylcarbinol	189
III. Heptylcyclohexylcarbinol	196
IV. Octylcyclohexylcarbinol	201
B. <i>Isopropylcyclohexylcétone</i>	207

TROISIÈME PARTIE.

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES.

I. Points d'ébullition et densités	212
II. Indices de réfraction. Réfractions moléculaires. Dispersion spécifique	215
III. Viscosité	220
IV. Tensions superficielles et parachors	224
V. Effet Raman	232
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	251
BIBLIOGRAPHIE	253
TABLE DES MATIÈRES	263

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Le Deutérium.

Vu et approuvé :

Montpellier, le 20 Mai 1937.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Montpellier :*

M. GODECHOT.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 20 Mai 1937.

Le Recteur :

TAILLIART.

